# SYNTHESE UND EIGENSCHAFTEN VON 2-(AMINOALKYL)-CHINON-DERIVATEN

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades
der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Düsseldorf

vorgelegt von

UDO BASTIAN

aus Bochum

Düsseldorf 1986

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543909_0006

# SYNTHESE UND EIGENSCHAFTEN

# VON

# 2-(AMINOALKYL)-CHINON-

# DERIVATEN

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Düsseldorf

vorgelegt von

UDO BASTIAN

aus Bochum

Düsseldorf 1986

1. Gutachter: Prof. Dr. U. Kuckländer

2. Gutachter: Prof. Dr. H. Möhrle

Tag der mündlichen Prüfung: 12.6.86

Die vorliegende Arbeit wurde unter Anleitung von

Herrn Professor Dr. Uwe Kuckländer

am Institut für Pharmazeutische Chemie der Universität Düsseldorf angefertigt.

Meinem verehrten Lehrer, Prof. Dr. U. Kuckländer, danke ich herzlich für die interessante Themenstellung, seine wertvollen Anregungen und die ständige Unterstützung meiner Arbeit.

Herrn Prof. Dr. H. Möhrle danke ich für die großzügige Unterstützung meiner Arbeit mit Institutsmitteln.

Für N A N I

Inhaltsverzeichnis


| | | Seite |
|---|---|---|
| 1. | Theoretischer Teil | 1 |
| 1.1. | Einleitung | 1 |
| 1.2. | Aufgabenstellung | 4 |
| 1.3. | Synthesewege | 5 |
| 1.3.1. | Darstellung und Umsetzung von (2,5-Dibenzyl-oxy-benzaldehyd 13 | 5 |
| 1.3.1.1. | $^1$H-NMR-spektroskopische Untersuchungen der Kondensationsprodukte 16b, 17a-c, 18a-d und 18f/g | 9 |
| 1.3.1.2. | Darstellung von Propionitril 17a durch Pyrolyse von 18a und 18d | 11 |
| 1.3.2. | Versuche zur Darstellung reaktiver Carbonylverbindungen | 12 |
| 1.3.2.1. | Reduktion der Nitroverbindungen 16a/b mit Zn/HCl | 13 |
| 1.3.2.2. | Verseifung des Epoxypropionsäureethylesters 20 | 14 |
| 1.3.2.3. | Katalytische Hydrierung des Ketons 19 | 15 |
| 1.3.3. | Versuche zur Darstellung des Nitroethanderivats 28 | 15 |
| 1.3.4. | Darstellung der (2,5-Dibenzyloxy-4-methyl-phenyl-alkylamine | 21 |
| 1.3.4.1. | 3-(2,5-Dibenzyloxy-4-methyl-phenyl)-propylamine | 21 |
| 1.3.4.1.1. | Reduktion der Nitrile 17a-c und anschließende Methylierung des Stickstoffs | 21 |
| 1.3.4.1.2. | Darstellung der N-Methylamine | 23 |
| 1.3.4.1.3. | Reduktion der Schiff'schen Base 38a | 25 |
| 1.3.4.1.4. | Umsetzung von Keton 27 mit primären aromatischen Aminen und Darstellung der N-Arylamine | 26 |
| 1.3.4.1.5. | Reaktion des Amins 34a mit dem Aldehyd 13 | 28 |
| 1.3.4.2. | 2-(2,5-Dibenzyloxy-4-methyl-phenyl)-ethylamine | 31 |
| 1.3.4.2.1. | Darstellung und Reduktion von (2,5-Dibenzyloxy-4-methyl-phenyl)-acetonitril 51 | 31 |
| 1.3.4.2.2. | Reduktion der Nitroverbindungen 16a/b | 32 |
| 1.3.4.2.3. | Darstellung der N-Methylamine | 32 |

| | | |
|---|---|---|
| 1.3.4.2.4. | Reduktion der Schiff'schen Basen 56a/b | 33 |
| 1.3.4.2.5. | Reaktion von Keton 25 mit primären aromatischen Aminen und Darstellung der N-Aryl-ethylamine | 34 |
| 1.3.4.2.6. | Umsetzung der 2-(2,5-Dibenzyloxy-4-methyl-phenyl)-amine 52 und 54 mit dem Aldehyd 13 | 36 |
| 1.3.4.2.7. | Reaktion des 3-(2,5-Dibenzyloxy-4-methyl-phenyl)-propan-2-ons 25 mit dem Ethylamin-Derivat 52 | 38 |
| 1.3.4.3. | (2,5-Dibenzyloxy-4-methyl-phenyl)-methylamine | 39 |
| 1.3.4.4. | $^1$H-NMR-spektroskopische Untersuchungen der (2,5-Dibenzyloxy-4-methyl-phenyl)-alkylamine | 40 |
| 1.3.5. | Darstellung der Hydrochinone | 42 |
| 1.3.5.1. | Darstellung der (2,5-Dihydroxy-4-methyl-phenyl)-methylamine 71a-c | 44 |
| 1.3.5.2. | Darstellung der 2-(2,5-Dihydroxy-4-methyl-phenyl)-ethylamine | 45 |
| 1.3.5.2.1. | Darstellung der N-Aryl-2-(2,5-dihydroxy-4-methyl-phenyl)-1-methyl-ethylamin-Derivate | 47 |
| 1.3.5.2.2. | Darstellung der N-[(2,5-Dihydroxy-4-methyl-phenyl)-methyl]-2-(2,5-dihydroxy-4-methyl-phenyl)-1-methyl-ethylamin-Derivate | 48 |
| 1.3.5.3. | Darstellung der 3-(2,5-Dihydroxy-4-methyl-phenyl)-propylamin-Derivate | 49 |
| 1.3.5.3.1. | Darstellung des N-unsubstituierten Amins 83 | 49 |
| 1.3.5.3.2. | Hydrierung des N-Methyl-3-(2,5-dibenzyloxy-4-methyl-phenyl)-propylamins 40 | 52 |
| 1.3.5.3.3. | Hydrierung der N-Aryl-3-(2,5-dibenzyloxy-4-methyl-phenyl)-1-methyl-propylamine 46 | 53 |
| 1.3.5.3.4. | Hydrierung des N-[(2,5-Dibenzyloxy-4-methy-phenyl)-methyl]-3-(2,5-dibenzyloxy-4-methyl-phenyl)-propylamins 49 | 54 |
| 1.3.5.4. | Hydrierung der N-Benzyl-propylamine 42, 59a/b | 55 |
| 1.3.5.5. | Darstellung der N-Acetyl-(2,5-dihydroxy-4-methyl-phenyl)-alkylamine | 57 |
| 1.3.5.5.1. | N-Acetyl-(2,5-dihydroxy-4-methyl-phenyl)-methylamine 99a-c | 57 |
| 1.3.5.5.2. | N-Acetyl-2-(2,5-dihydroxy-4-methyl-phenyl)-ethylamine | 58 |
| 1.3.5.5.3. | N-Acetyl-3-(2,5-dihydroxy-4-methyl-phenyl)-propylamine | 59 |

| | | |
|---|---|---|
| 1.3.5.6. | $^1$H-NMR-spektroskopische Untersuchungen der (2,5-Dihydroxy-4-methyl-phenyl)-alkylamine | 61 |
| 1.4. | Versuche zur Cyclisierung der Hydrochinone | 63 |
| 1.4.1. | Umsetzung der Hydrochinone mit kat. Mengen DDQ | 63 |
| 1.4.1.1. | Oxidation der 2-(2,5-Dihydroxy-4-methyl-phenyl)-ethylamine mit kat. Mengen DDQ | 64 |
| 1.4.1.2. | Oxidation der 3-(2,5-Dihydroxy-4-methyl-phenyl)-propylamine mit kat. Mengen DDQ | 67 |
| 1.4.1.3. | Oxidation der (2,5-Dihydroxy-4-methyl-phenyl)-methylamine mit kat. Mengen DDQ | 70 |
| 1.4.1.4. | Spektroskopische Untersuchungen der 5-OH-Indoline und der 6-OH-Tetrahydrochinoline | 70 |
| 1.4.2. | Oxidation der Hydrochinone mit stöchiometrischen Mengen DDQ | 72 |
| 1.4.3. | Umsetzung der 5-OH-Indoline mit $Ag_2O$ | 74 |
| 1.5. | Darstellung der 2-(Aminoalkyl)-chinon-Derivate | 75 |
| 1.5.1. | Oxidation der N-Acetyl-hydrochinone mit $Ag_2O$ | 76 |
| 1.5.1.1. | 2-(N-Acetyl-aminomethyl)-5-methyl-1,4-benzochinone | 78 |
| 1.5.1.2. | 2-[2-(N-Acetyl)-aminoethyl]-5-methyl-1,4-benzochinone | 78 |
| 1.5.1.3. | 2-[3-(N-Acetyl)-aminopropyl]-5-methyl-1,4-benzochinone | 80 |
| 1.5.1.4. | Oxidation der Hydrochinone 103a/b und 105 mit $Ag_2O$ | 82 |
| 1.5.1.5. | Spektroskopische Untersuchungen der 2-(N-Acetyl - aminoalkyl)-5-methyl-1,4-benzochinone | 83 |
| 1.5.1.5.1. | IR-spektroskopische Untersuchungen | 83 |
| 1.5.1.5.2. | Massenspektrometrische Untersuchungen | 85 |
| 1.5.1.5.3. | UV-spektroskopische Untersuchungen | 86 |
| 1.5.1.5.4. | $^1$H-NMR-spektroskopische Untersuchungen | 89 |
| 1.5.1.5.5. | $^{13}$C-NMR-Spektroskopische Untersuchungen | 93 |
| 1.5.2. | Oxidation der (2,5-Dihydroxy-4-methyl-phenyl)-alkylamine mit $Ag_2O$ | 96 |
| 1.5.2.1. | Oxidation der (2,5-Dihydroxy-4-methyl-phenyl)-methylamine mit $Ag_2O$ | 10: |
| 1.5.2.2. | Reaktionen der Chinone 130a-c | 101 |
| 1.5.2.2.1. | Umsetzung mit Acetanhydrid bei Raumtemperatur | 101 |
| 1.5.2.2.2. | Reduktion mit Zn/Acetanhydrid | 102 |


UNIV. LEIDEN

| | | |
|---|---|---|
| 1.5.2.3. | Oxidation der 3-(2,5-Dihydroxy-4-methyl-phenyl)-propylamin-Derivate mit $Ag_2O$ | 103 |
| 1.5.2.3.1. | Oxidation des 3-(2,5-Dihydroxy-4-methyl-phenyl)-propylamins 83 | 103 |
| 1.5.2.3.2. | Oxidation der 3-(2,5-Dihydroxy-4-methyl-phenyl)-1-methyl-propylamine 91a-c | 103 |
| 1.5.2.4. | Reaktion der Chinone 132a-c | 104 |
| 1.5.2.5. | Oxidation der 2-(2,5-Dihydroxy-4-methyl-phenyl)-ethylamin-Derivate mit $Ag_2O$ | 105 |
| 1.5.2.5.1. | Oxidation der Hydrochinone 73 und 74 | 105 |
| 1.5.2.5.2. | Oxidation der N-Aryl-2-(2,5-dihydroxy-4-methyl-phenyl)-1-methyl-propylamine 79a-c | 106 |
| 1.5.2.6. | Reaktionen der Chinone 134a/b | 109 |
| 1.5.2.6.1. | Umsetzung mit Acetanhydrid | 109 |
| 1.5.2.6.2. | Reduktion mit Zn/Acetanhydrid | 110 |
| 1.5.2.6.3. | Umsetzung mit Essigsäure | 114 |
| 1.5.2.6.4. | Katalytische Hydrierung | 117 |
| 1.5.2.7. | Oxidation der Dihydrochinone 81a/b und 94 mit $Ag_2O$ | 120 |
| 1.5.2.8. | Spektroskopische Untersuchungen der 2-(N-Aryl-aminoalkyl)-5-methyl-1,4-benzochinone | 122 |
| 1.5.2.8.1. | IR-spektroskopische Untersuchungen | 122 |
| 1.5.2.8.2. | Massenspektrometrische Untersuchungen | 124 |
| 1.5.2.8.3. | UV-spektroskopische Untersuchungen | 125 |
| 1.5.2.8.4. | $^1H$-NMR-spektroskopische Untersuchungen | 128 |
| 1.5.2.8.5. | $^{13}C$-NMR-spektroskopische Untersuchungen | 133 |
| 1.5.2.8.6. | Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen | 136 |
| 1.5.2.8.7. | Charge-Transfer-Wechselwirkungen | 138 |
| 1.5.2.9. | Vergleich der Stabilität und Cyclslierungstendenz der 2-(Aminoalkyl)-chinone | 145 |
| 1.5.2.9.1. | 2-(N-Alkyl-aminoethyl)-chinone | 145 |
| 1.5.2.9.2. | 2-(N-Alkyl-aminopropyl)-chinone | 146 |
| 1.5.2.9.3. | 2-(N-Aryl-aminoalkyl)-chinone | 147 |
| 1.5.3. | Umsetzung der 2-(N-Phenyl-aminoalkyl)-5-methyl-1,4-benzochinone mit 2-Aminothiophenol | 153 |
| 1.6. | Zusammenfassung | 160 |
| 2. | Experimenteller Teil | 166 |
| 3. | Literaturverzeichnis | 428 |
| | Lebenslauf | 431 |

Verwendete Abkürzungen

1.) Ac = Acetyl ($CH_3CO$)

2.) Ar = Aryl (2,4,5-trisubstituierter Aromat)

3.) t-Bu = t-Butyl (t-$C_4H_9$)

4.) Bz = Benzyl ($C_7H_7$)

5.) DDQ = 2,3-Dichlor-5,6-dicyano-1,4-benzochinon

6.) Et = Ethyl ($C_2H_5$)

7.) Me = Methyl ($CH_3$)

8.) Nu = Nucleophil

9.) Ph = Aromat (mono- oder unsubstituiert)

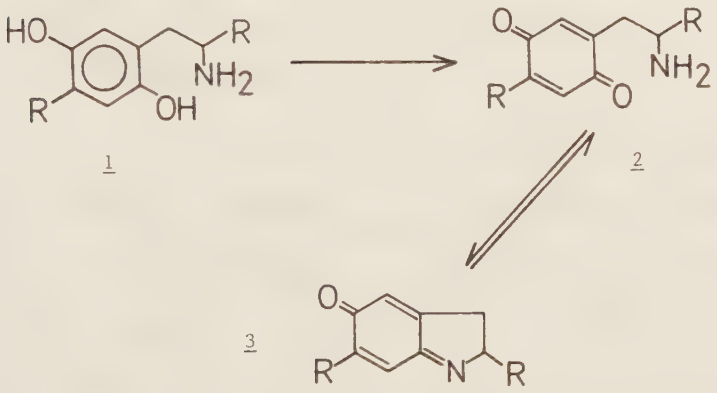
10.) p.Tss. = p-Toluolsulfonsäure

11.) Ch = Chinoides System

## 1. Theoretischer Teil

### 1.1. Einleitung

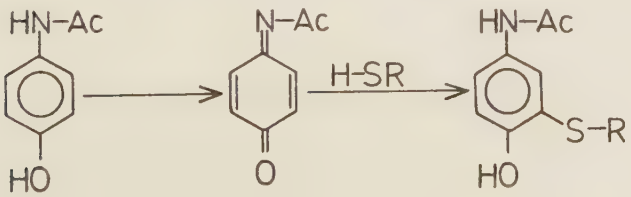
2-(Aminoalkyl)-chinon-Derivate 2 werden als Zwischenprodukte bei verschiedenen biologischen Reaktionen postuliert, so z.B. bei der neurotoxischen Funktion des 6-Hydroxy-Dopamin[1-5)7)8)] und beim Metabolismus des Halluzinogens DOM[6)]. Es wurde stets eine Weiterreaktion des Aminochinon-Abkömmlings zu den Chinonimin-Derivaten 3 angenommen.



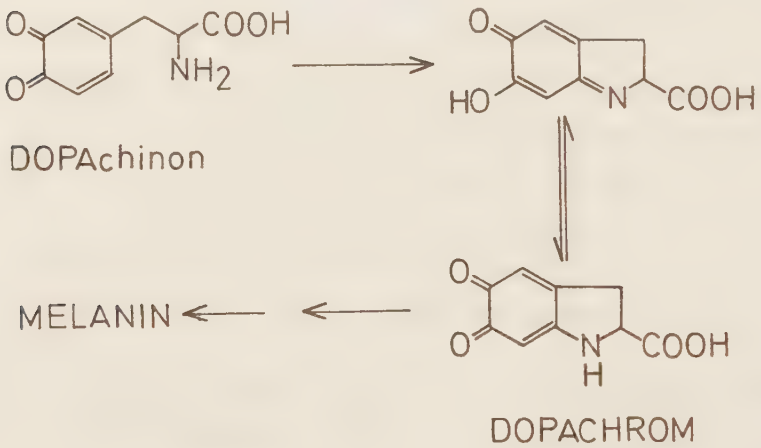

1 2 3

Chinonimine spielen als reaktive Zwischenstufen auch bei anderen physiologisch relevanten Reaktionen eine wichtige Rolle. Als Beispiele seien folgende Umsetzungen aufgeführt:

a) Der Metabolismus des Paracetamol[9-12)]:

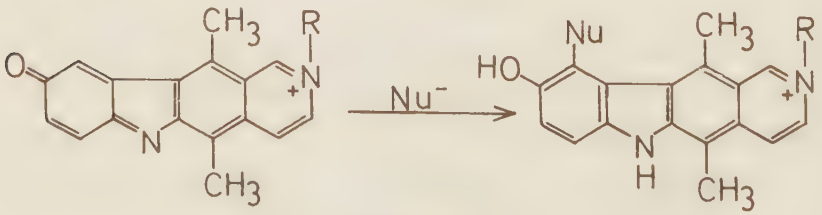


b) Bildung und Reaktion des Dopachroms[13-18] und die Melaninbildung[19]:




c) Mesomere Grenzstrukturen des Adrenochroms[20,21]:

d) Antitumorwirkung und Reaktionen des Ellipticins[22-24]:




Auch beim Metabolismus des α-Methyldopamin wurden Chinonimine

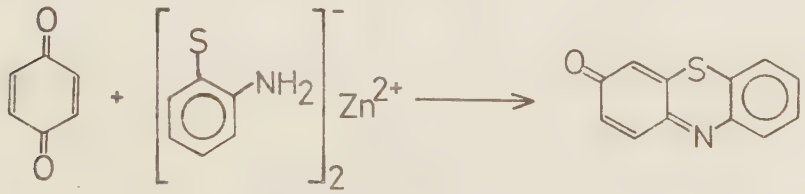
als Zwischenstufen postuliert[18] und elektrochemisch nachgewiesen.

p-Chinone und Chinonimine können durch Addition nucleophiler Zentren biologischer Macromoleküle kovalente Bindungen eingehen[25-27].

Neben den bereits erwähnten Chinoniminen erwähnen Teuber und Glosauer[28] auch bei Tetrahydrochinolinen das Auftreten von instabilen Chinonimin-Zwischenstufen 4, die unter Aromatisierung in die 3,4-Dihydrochinoline 5 übergehen:

4 5

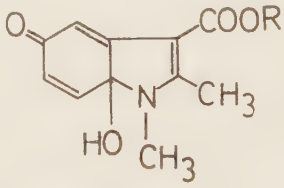
Stabile Chinonimine findet man bei den Phenothiazinchinonen 8, die u.a. durch Reaktion von p-Chinonen 6 mit anorganischen Salzen des 2-Aminothiophenols 7 hergestellt werden können[29-31]:




6 7 8

## 1.2. Aufgabenstellung

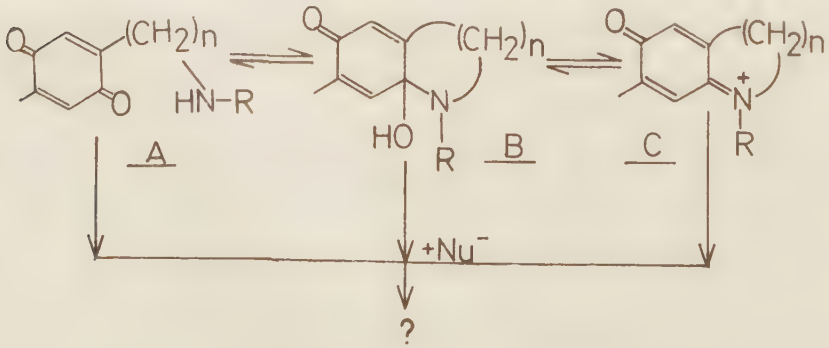
Da aus dem eigenen Arbeitskreis spezielle Erfahrungen zur Cyclisierung und Reaktivität der Carbinolamin-Zwischenstufe 9[32)33)] vorlagen,




9

sollte ein allgemeines Verfahren zur Herstellung der reaktiven Aminoalkylchinon-Derivate A als Vorstufe für die Bildung der Chinonimine C bzw. der Carbinolamine B entwickelt werden. Die Synthese sollte insbesondere eine Variation in der Länge der Alkylseitenkette und der Substitution am Stickstoffatom zulassen.

Ziel der Arbeit war die Untersuchung der Cyclisierungstendenz der Aminoalkylchinone und die Umsetzung der jeweiligen Chinone



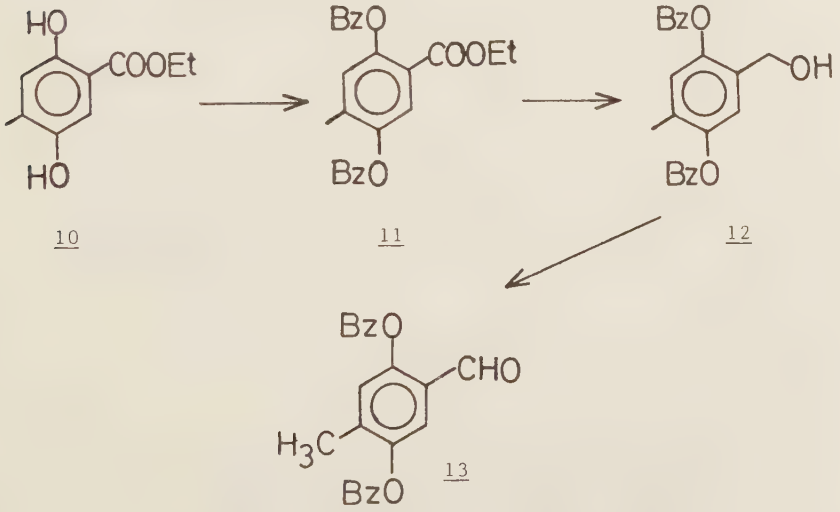

mit Nucleophilen.

## 1.3. Synthesewege

### 1.3.1. Darstellung und Umsetzung von (2,5-Dibenzyl-oxy-4-methyl)-benzaldehyd (13)

Ausgangspunkt für die Darstellung der Aminoalkylchinone A war der Aldehyd 13.

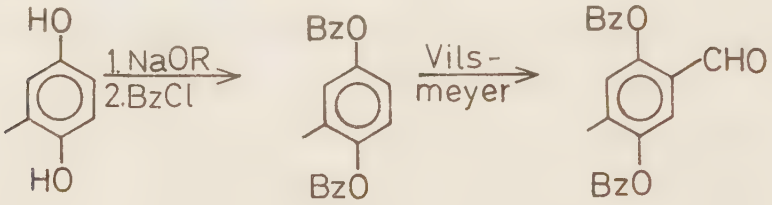
Eine Synthesemöglichkeit für den Aldehyd 13 wurde von T. Hårayama[34] beschrieben. Dieser setzte (2,5-Dihydroxy-4-methyl)-benzoesäureethylester 10 zum Dibenzylether 11 um. Eine anschließende Reduktion mit $NaBH_4$ zum (2,5-Dibenzyloxy-4-methyl-phenyl)-methylalkohol 12 und Oxidation dieses Alkohols mit Chrom-VI-oxid lieferte den Aldehyd 13:




10 11 12 13

Ich stellte den Aldehyd 13 nach einer Vorschrift von U. Kuckländer und U. Henze[35] auf folgendem Weg her: Methylhydrochinon 14 wurde in den Methylhydrochinondibenzylether 15[36]

überführt; anschließende Vilsmeier-Formylierung ergab den Aldehyd 13 in guter Ausbeute:




14 15 13

Zunächst habe ich den Aldehyd 13 mit einer Vielzahl C-H-acider Verbindungen umgesetzt (Abb. 1), um die Alkylseitenkette der Aminoalkylchinone variieren zu können.

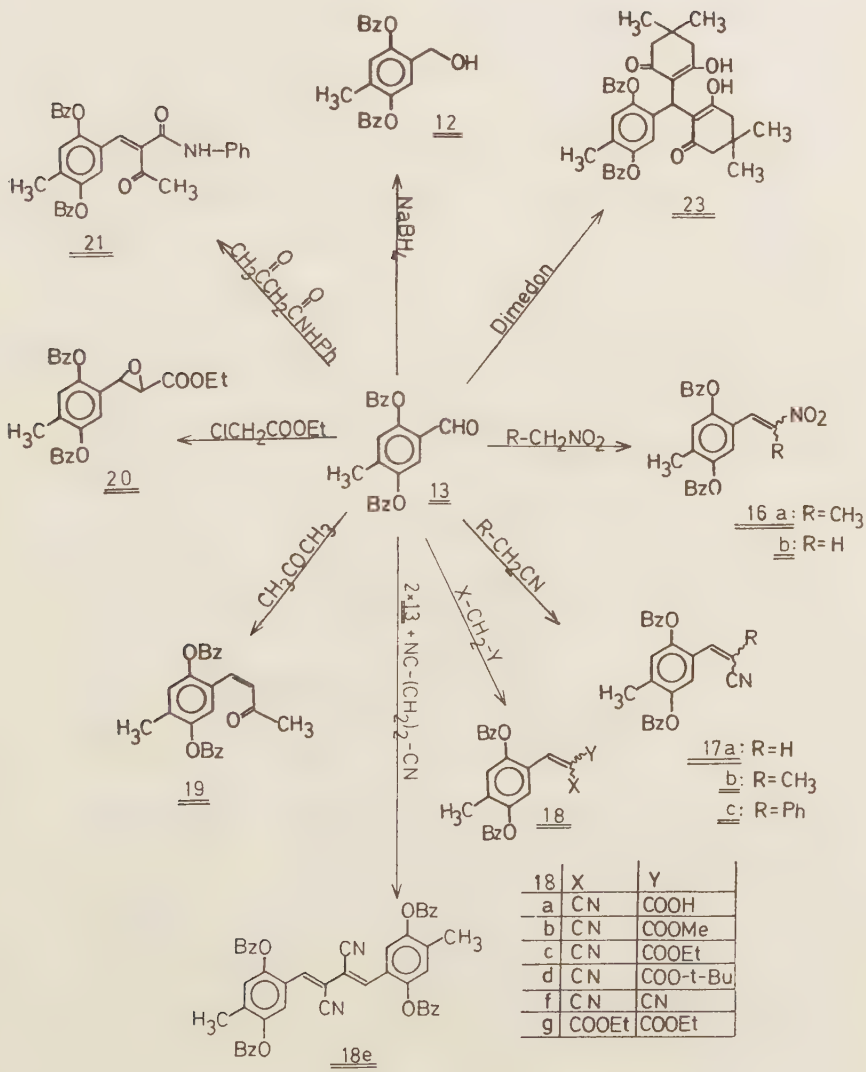
Als Reaktionspartner wählte ich Nitroverbindungen[35)37)38)], Nitrile[39)] und Cyanessigsäure-Derivate, die mit dem Aldehyd 13 in einer Knoevenagel-Reaktion in guten Ausbeuten die Kondensationsprodukte 16a[35)], 16b, 17a-c und 18a-e lieferten.

Ebenfalls in guten Ausbeuten setzte sich der Aldehyd 13 in einer Aldolkondensation mit Aceton unter Bildung von 4-(2,5-Dibenzyloxy-4-methyl-phenyl)-3-buten-2-on 19 um; die Reaktion mit Chloressigsäureethylester ergab den Epoxypropionsäureethylester 20.

Bei der Reaktion des Aldehyds 13 mit Acetessigsäureanilid erhielt ich das Kondensationsprodukt 21.

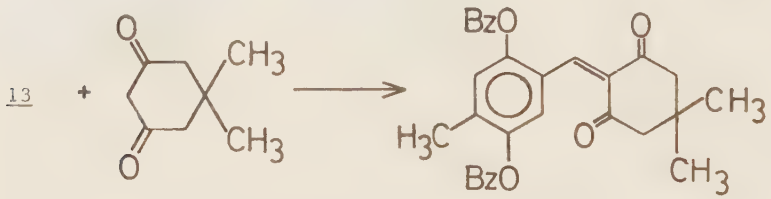
Durch Reduktion des Aldehyds 13 mit Natriumborhydrid stellte ich den von T. Harayama[34)] bereits beschriebenen (2,5-Dibenzyloxy-4-methyl-phenyl)-methylalkohol 12 her.

Abb. 1: Reaktionsprodukte des Aldehyds 13



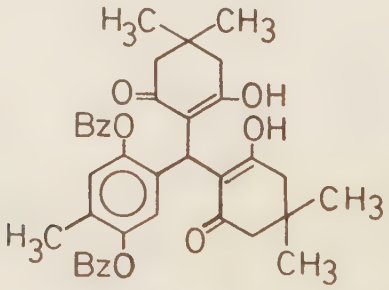

| 18 | X | Y |
|---|---|---|
| a | CN | COOH |
| b | CN | COOMe |
| c | CN | COOEt |
| d | CN | COO-t-Bu |
| f | CN | CN |
| g | COOEt | COOEt |

Ferner habe ich versucht, den Aldehyd 13 mit Dimedon in Anwesenheit von Ammoniumacetat umzusetzen, um das Produkt 22 zu erhalten; dieses ist jedoch nur intermediär entstanden:




22

Es reagierte mit einem weiteren Molekül Dimedon durch Addition an die Doppelbindung, sodaß ausschließlich das Diaddukt 23 isoliert werden konnte.




23

Die Bildung ähnlicher Kondensationsprodukte von Dimedon und Aldehyden beschrieb schon O. Neunhoeffer[40].

Um Vergleichssubstanzen für spätere $^{1}$H-NMR-spektroskopische Untersuchungen zu haben, setzte ich den Aldehyd 13 mit Malonsäuredinitril und Malonsäuredimethylester um; dabei erhielt ich die Produkte 18f und 18g.

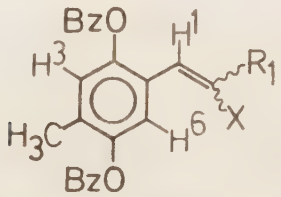
1.3.1.1. $^1$H-NMR-spektroskopische Untersuchungen der Kondensationsprodukte (16b), (17a-c), (18a-d) und (18f-g)

Bei der Knoevenagel-Reaktion des Aldehyds 13 mit C-H-aciden Verbindungen entstanden in guten Ausbeuten Kondensationsprodukte, die jeweils nur in einer Konfiguration vorlagen.
Um zu bestimmen, ob es sich um das jeweilige E- oder Z-Isomer handelt, wurden die Verbindungen $^1$H-NMR-spektroskopisch vermessen, und die chemische Verschiebung der einzelnen Protonen, sowie deren Kopplungskonstanten verglichen (Tab. 1):

Tab. 1: $^1$H-NMR-Daten und Stereochemie der Kondensationsprodukte des Aldehyds 13

| | | chem. Verschiebung (ppm) | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Verbindung | Lsgm. | $H^1$ | $H^3$ | $H^6$ | R=H | J (Hz) | Konfiguration |
| Ar, $NO_2$, H — 16b | $CDCl_3$ | 8,2 d | 6,7 s | 6,9 s | 7,7 d | 14 | E |
| Ar, CN, H — 17a | $CDCl_3$ | 7,7 d | 6,8 s | 6,8 s | 5,9 d | 17 | E |
| Ar, CN, CN — 17b | $CDCl_3$ | 8,2 s | 6,9 s | 7,4 s | -- | -- | —— |
| Ar, COOEt, COOEt — 18f | $CDCl_3$ | 8,2 s | 6,8 s | 7,1 s | -- | -- | —— |
| Ar, CN, $CH_3$ — 18g | $CDCl_3$ | 7,7 s | 6,8 s | 6,9 s | -- | -- | E |
| Ar, Ph, CN — 17c | $CDCl_3$ | 7,9 s | 6,8 s | 7,8 s | -- | -- | Z |
| Ar, COOH, CN — 18a | DMSO-$d_6$ | 8,6 s | 7,2 s | 7,9 s | -- | -- | E |
| Ar, COOMe, CN — 18b | $C_6D_6$ | 9,0 s | 6,6 s | 7,9 s | -- | -- | E |
| Ar, COOEt, CN — 18c | $CDCl_3$ | 8,8 s | 6,8 s | 7,9 s | -- | -- | E |
| Ar, COOBu (t), CN — 18d | $CDCl_3$ | 8,7 s | 6,9 s | 7,9 s | -- | -- | E |

In Tabelle 1 sind die Protonen und die Substanzen nach folgendem Schema bezeichnet:




$R_1$ = H, Me, Ph, CN, $COOR_2$
$R_2$ = H, Me, Et, t-Bu
X = CN, COOEt

Befindet sich die CN- bzw. $NO_2$-Gruppe in direkter Nachbarschaft zum Dibenzyloxy-4-methyl-phenyl-Rest, dann sollte das Proton $\underline{H}^6$ wegen des Anisotropie-Effektes zu tieferem Feld verschoben sein als bei der entgegengesetzten Konfiguration. Tabelle 1 zeigt, daß das Proton $\underline{H}^6$ bei den Verbindungen 16b, 17a und 17b eine relativ geringe chemische Verschiebung von $\delta \cong 6{,}8\text{-}6{,}9$ ppm gegenüber der des Protons $\underline{H}^6$ bei den Verbindungen 17c und 18a-d ($\delta \geq 7{,}8$ ppm) besitzt.

Bei den Vergleichsverbindungen 18f und 18g liegt die chemische Verschiebung genau zwischen diesen beiden Grenzwerten, da bei diesen Verbindungen immer eine stark abschirmende Gruppe in direkter Nachbarschaft und eine in der entsprechenden E-Position zum Aromaten (Ar) liegt.

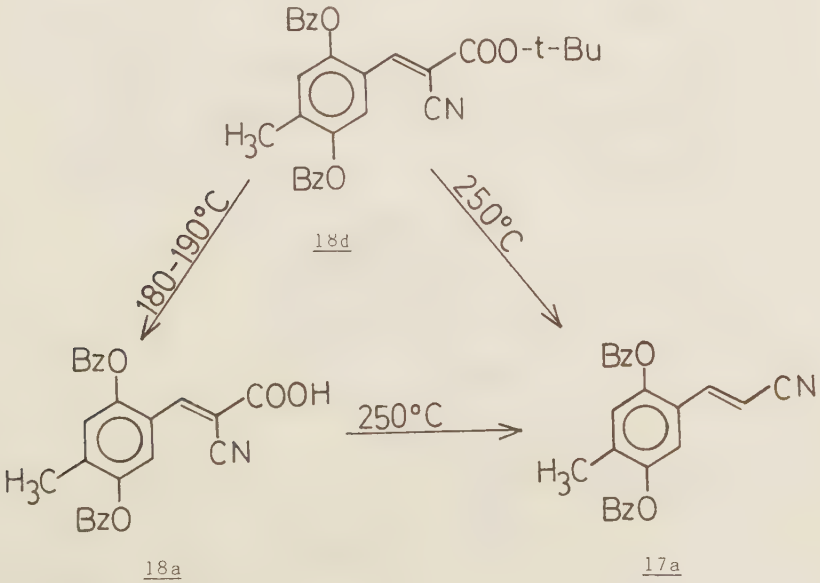
Im Gegensatz dazu muß bei den Verbindungen 16b, 17a und 17b die Distanz der elektronenziehenden Gruppen vom Proton $\underline{H}^6$ größer und somit die Abschirmung geringer sein. Hierfür spricht auch die Kopplungskonstante der Methinprotonen der Verbindungen 16b und 17a. Sie beträgt bei der Verbindung 16b: 14 Hz und bei Verbindung 17a: 17 Hz.

Aus diesen Ergebnissen geht hervor, daß bis auf Verbindung 17c alle Verbindungen in der E-Konfiguration vorliegen, d.h., bei

den Verbindungen 17c und 18a-d liegt der CN-Substituent im Gegensatz zu den Verbindungen 16b, 17a und 17b in direkter Nachbarschaft zum Proton $\underline{H}^6$.

1.3.1.2. Darstellung von Propionitril (17a) durch Pyrolyse von (18a) und (18d).

Da ich zuerst annahm, daß sich der Aldehyd 13 mit Acetonitril (Abb.1) nur in geringen Mengen zu 9a umsetzte, versuchte ich durch Pyrolyse der Carbonsäure 18a und deren Estern 18b-d das Nitril 17a herzustellen.
Die thermische Spaltung führte ich im Hochvakuum ($10^{-3}$ Torr) durch. Der t-Butylester 18d zersetzte sich bei 180-190°C unter Abgabe von Isobuten unter Bildung der Carbonsäure 18a:




18d

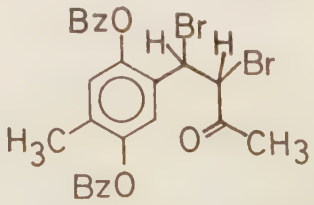
18a

17a

Diese geht bei weiterem Erhitzen auf 250°C unter Abgabe von $CO_2$ in guten Ausbeuten in das Nitril 17a über.
Auch durch direktes Erhitzen des t-Butylesters 18d auf 250°C erhält man als Rückstand das Nitril 17a.
Zur weiteren Synthese wählte ich jedoch schließlich die direkte Umsetzung des Aldehyds 13 mit Acetonitril in Anwesenheit von Natriummethylat, da ich auf diese Weise 17a in einer Stufe in guten Ausbeuten herstellen konnte.

### 1.3.2. Versuche zur Darstellung reaktiver Carbonylverbindungen.

Nachdem nun die Grundlagen zur Variation der Länge der Alkylseitenkette geschaffen waren, versuchte ich, die Substituenten am Stickstoffatom zu variieren.
Als Ausgangsverbindungen dienten hierbei die Nitroverbindungen 16a und 16b , der Epoxypropionsäureethylester 20,sowie das Keton 19; letzteres konnte ich neben den spektroskopischen Methoden auch durch Bromierung in Chloroform als



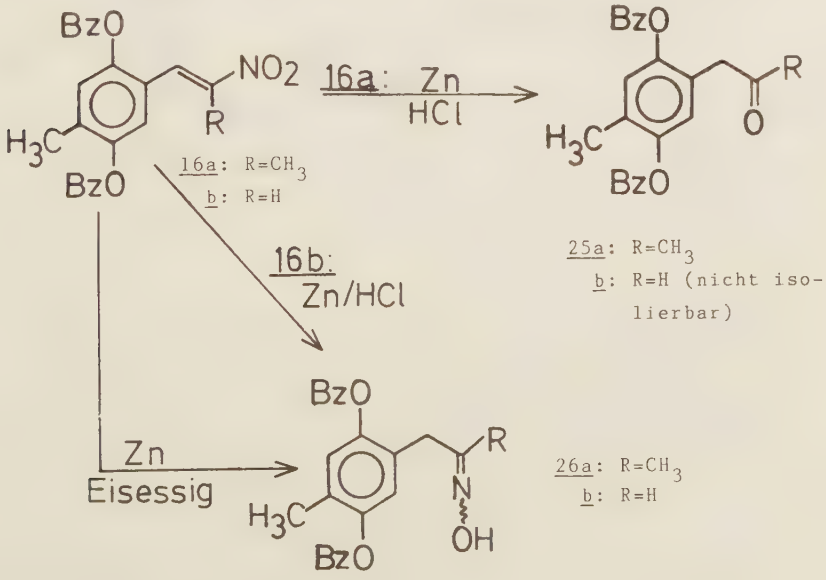

24

Dibromid 24 charakterisieren.

1.3.2.1. Reduktion der Nitroverbindungen (16a) und (16b) mit Zn/Eisessig und Zn/HCl

Die Reduktion der Nitroverbindungen 16a und 16b mit Zn/Eisessig sollte direkt das entsprechende Keton 25a bzw. den Aldehyd 25b liefern. Die Reduktionsmethode erwies sich jedoch als zu milde und es entstanden immer nur die jeweiligen Oxime 26a und 26b.

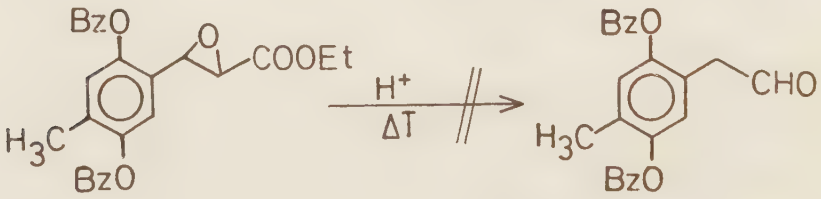
Zur Verschärfung der Reduktionsmethode habe ich die Verbindungen 16a und 16b in Anwesenheit von Zn und 6N-HCl mehrere Stunden unter Rückfluß gerührt. Nach dem Aufarbeiten stellte sich heraus, daß die Nitroverbindung 16a in relativ guten Ausbeuten das gewünschte Keton 25a ergab, während die Reduktion der Nitroverbindung 16b mit Zn/6N-HCl wieder nur das Oxim 26b und nicht den Aldehyd 25b lieferte:



Auch eine weitere Abwandlung der Reduktionsmethode nach A. Shulgin et al.[41] mit $Fe^{o}$ und Salzsäure unter Rückfluß lieferte nur das Oxim 26b.
Auch diverse Hydrolyseverfahren[42)43)] des Oxims 26b lieferten nicht den gewünschten Aldehyd 25b, sondern nur nicht kristallisierbare Öle.

1.3.2.2. Verseifung des Epoxypropionsäureethylesters (20)

Als weiteren Versuch zur Darstellung des Aldehyds 25b habe ich versucht, den Epoxypropionsäureethylester 20 nach verschiedenen Vorschriften[44)45)] zu verseifen, jedoch auch diese Methoden lieferten nicht den erwarteten Aldehyd 25b, sondern nur teerige Rückstände:

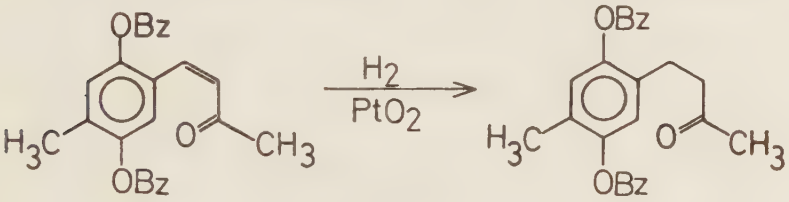



20 25b

Daraufhin stellte ich keine weiteren Versuche an, den Aldehyd 25b herzustellen, sondern arbeitete nur mit den bereits isolierten Ketonen 19 und 25a weiter.

1.3.2.3. Katalytische Hydrierung des Ketons (19)

Durch katalytische Hydrierung des Ketons 19 wollte ich erreichen, daß die konjugierte Doppelbindung der Alkylseitenkette entfernt wird und somit nur die Carbonylfunktion als reaktives Zentrum vorliegt.
Ferner mußte gewährleistet sein, daß die Benzylether nicht- wie z.B. durch Pd/C als Katalysator- gespalten werden; auch eine Reduktion der Carbonylfunktion zum entsprechenden Alkohol sollte ausgeschlossen werden.
Hierbei erwies sich Platindioxid als Katalysator der Wahl:



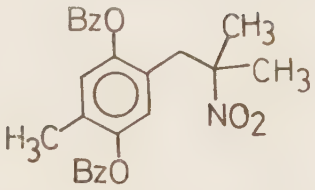

19 27

Die Hydrierung des Ketons 19 in Tetrahydrofuran bei Anwesenheit geringer Mengen Platindioxid lieferte in sehr guten Ausbeuten ein weißes Pulver, dessen spektroskopische Daten eindeutig das Entstehen des Ketons 27 zeigten.

1.3.3. Versuche zur Darstellung des Nitroethan-Derivats (28)

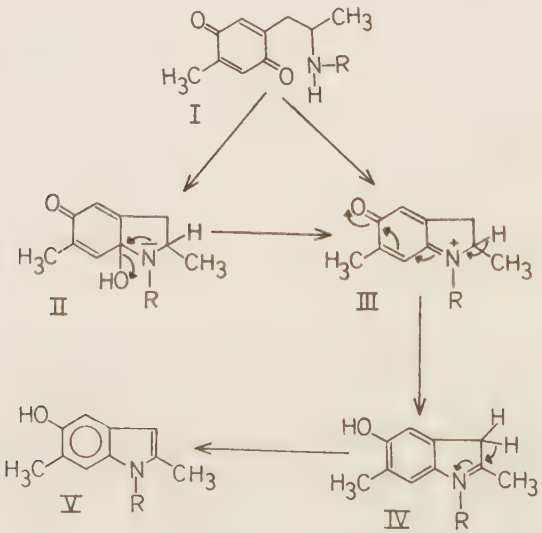
Nachdem nun durch die Synthese der Nitroverbindungen 16a und 16b sowie der Cyanoverbindungen 17a-c die Kettenverlängerung ermöglicht war, und durch die Herstellung der Ketoverbindungen 25a und 27 auch der Substituent am Stickstoffatom beliebig variiert werden konnte, wollte ich nun noch eine Verbindung

der Struktur 28 herstellen:

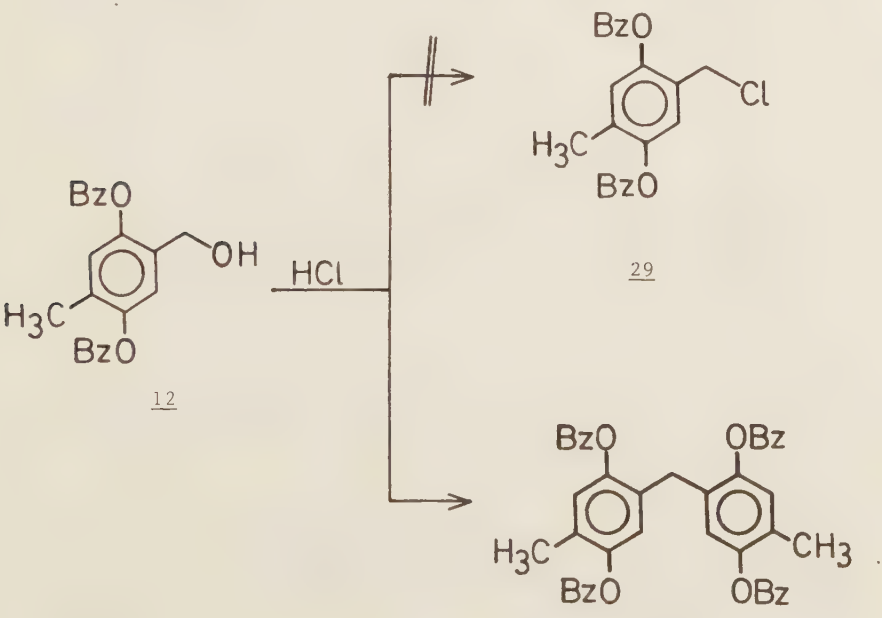



28

In diesem Molekül ist das dem Stickstoff benachbarte Kohlenstoffatom durch zwei Methylgruppen blockiert. Durch diese Substitution sollte verhindert werden, daß später bei der Bildung der Carbinolamin-Zwischenstufe II bzw. der Chinonimin-



Zwischenstufe III, die aus dem Chinon I gebildet werden, eine Weiterreaktion unter Aromatisierung zum Indol V stattfindet. Als Ausgangsprodukt für die Synthese der Verbindung 28 diente der Methylalkohol 12. Dieser sollte mit Salzsäure unter Wasserabspaltung das Benzylchlorid-Derivat 29 bilden. Spektroskopische Untersuchungen zeigten jedoch, daß bei der Umsetzung von 12 mit Salzsäure nicht 29 entstanden ist, sondern das Bis-(2,5-dibenzyloxy-4-methyl-phenyl)-methan 30:

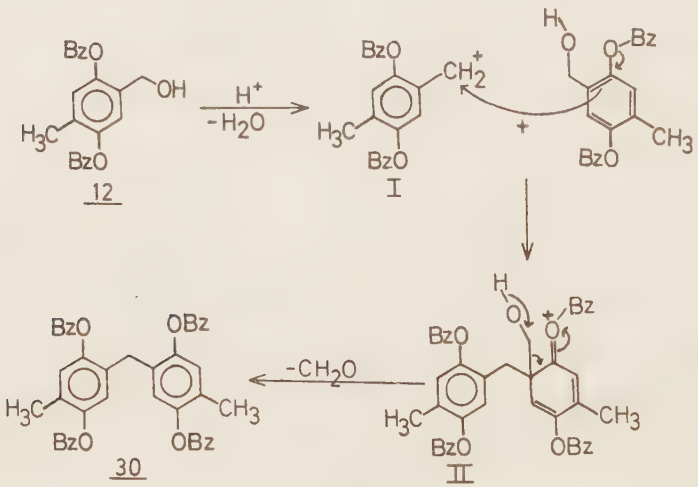



12 29 30

Das Massenspektrum der Verbindung 30 weist einen $M^+$-Peak von 620 auf, von dem nacheinander die vier Benzylgruppen (M= 91) abgespalten werden.

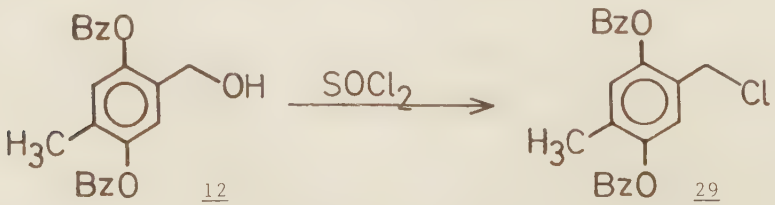
Im $^1$H-NMR-Spektrum ist die chemische Verschiebung der Methylenprotonen mit $\delta$= 3,01 ppm für das Chlorid 29 zu gering.

Das Entstehen des Bis-(2,5-dibenzyloxy-4-methyl-phenyl)-methans 30 könnte analog zu einem von N. Castagnoli et al.[46] formulierten Mechanismus über das Carbenium-Ion I beschrieben werden:

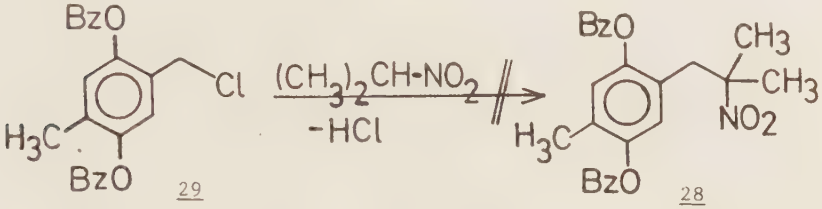



Hierbei wird der Alkohol 12 zuerst protoniert und unter Wasserabspaltung das Carbenium-Ion I gebildet; dieses reagiert mit einem weiteren Molekül Alkohol 12 und bildet die Zwischenstufe II. Durch Abspaltung von Formaldehyd und gleichzeitiger Aromatisierung entsteht dann das Diphenylmethan-Derivat 30.

Das Methylchlorid 29 konnte ich schließlich durch Umsetzen von

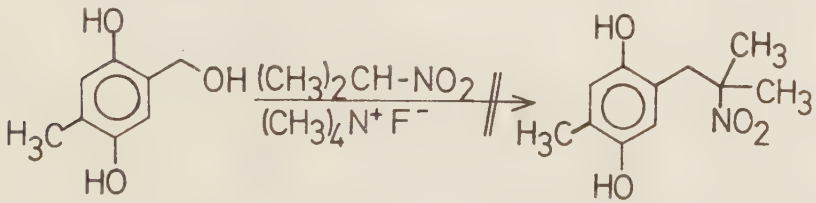


Alkohol 12 mit Thionylchlorid in Ether in guten Ausbeuten erhalten. Dieses sollte nun mit 2-Nitropropan basenkatalysiert unter Abspaltung von HCl in Anwesenheit von Pyridin als HCl-Fänger zur gewünschten Nitroverbindung 28 reagieren:




29 28

Es entstand jedoch nicht die Verbindung 28, sondern es entstand immer nur ein schwarzer, teeriger Rückstand.
Analog zu den von B. Renger und H. Diery[47-49] beschriebenen Umsetzungen von Phenol- und Hydrochinonderivaten mit 2-Nitropropan in Anwesenheit verschiedener Katalysatoren, habe ich den Alkohol 12 katalytisch hydriert und das hierbei entstehende Hydrochinon 31 mit 2-Nitropropan und katalytischen Mengen Tetramethylammoniumfluorid umgesetzt.

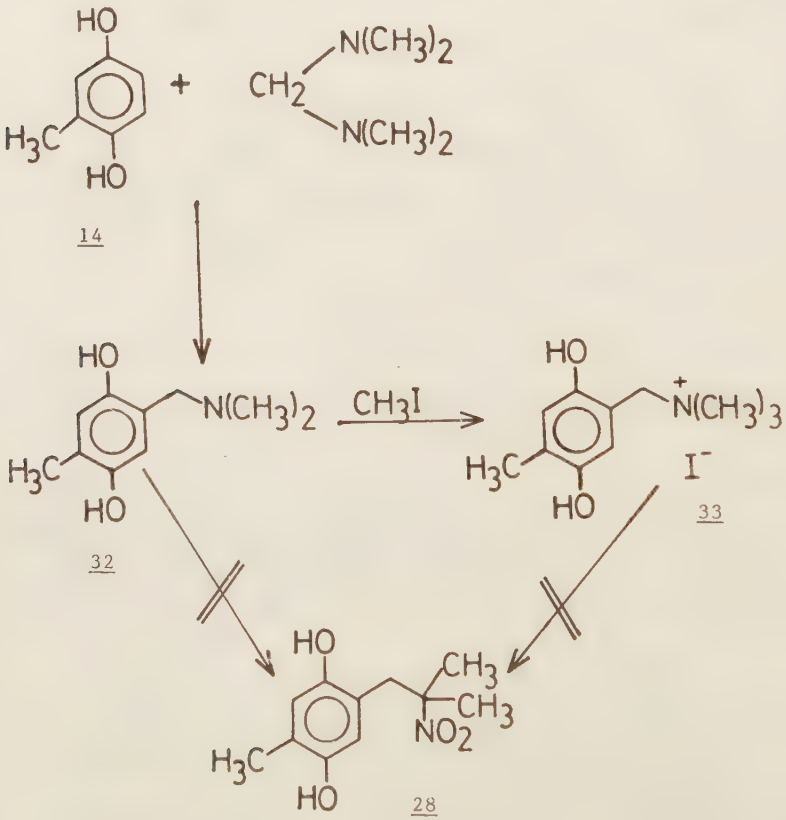



31 28

Ich erhielt jedoch auch bei dieser Reaktion nicht das Nitroethan-Derivat 28, sondern teerige Rückstände.
Als letzten Versuch zur Darstellung der Verbindung 28 habe ich

Methylhydrochinon 14 mit Bis-(dimethylamino)-methan in einer Mannich-Reaktion umgesetzt und dabei die Mannich-Base 32 erhalten, die durch Umsetzung mit Methyliodid das reaktivere Methojodid 33 ergab.

Sowohl die Mannich-Base 32 als auch das Methoiodid 33 habe ich nach Vorschriften von Troxler[50] und Snyder[51] mit 2-Nitropropan umgesetzt; jedoch auch auf diesem Weg konnte ich nicht die Nitroverbindung 28 synthetisieren.



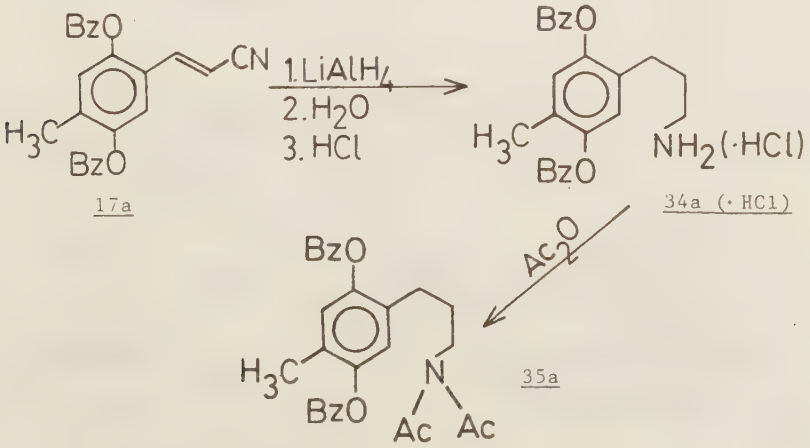
1.3.4. Darstellung der (2,5-Dibenzyloxy-4-methyl-phenyl)-alkylamine

1.3.4.1. 3-(2,5-Dibenzyloxy-4-methyl-phenyl)-propylamine

Die Darstellung der 3-(2,5-Dibenzyloxy-4-methyl-phenyl)-propylamine erfolgte grundsätzlich auf vier verschiedenen Wegen. Als Ausgangsverbindungen dienten die bereits synthetisierten Verbindungen 16a, 16b, 17a-c, 25a und 27 ,sowie die Substanzen 21 und 18e.

1.3.4.1.1. Reduktion der Nitrile (17a-c) und anschließende Methylierung des Stickstoffs

Durch Reduktion der Cyanoverbindungen 17a-c mit $LiAlH_4$ in trockenem Ether versuchte ich die primären Amine 34a-c herzustellen. Es zeigte sich, daß die Reduktion der Verbindung 17a in guten Ausbeuten das Amin 34a lieferte. Dieses konnte ich durch Rühren in Acetanhydrid in das Diacetat 35a überführen:



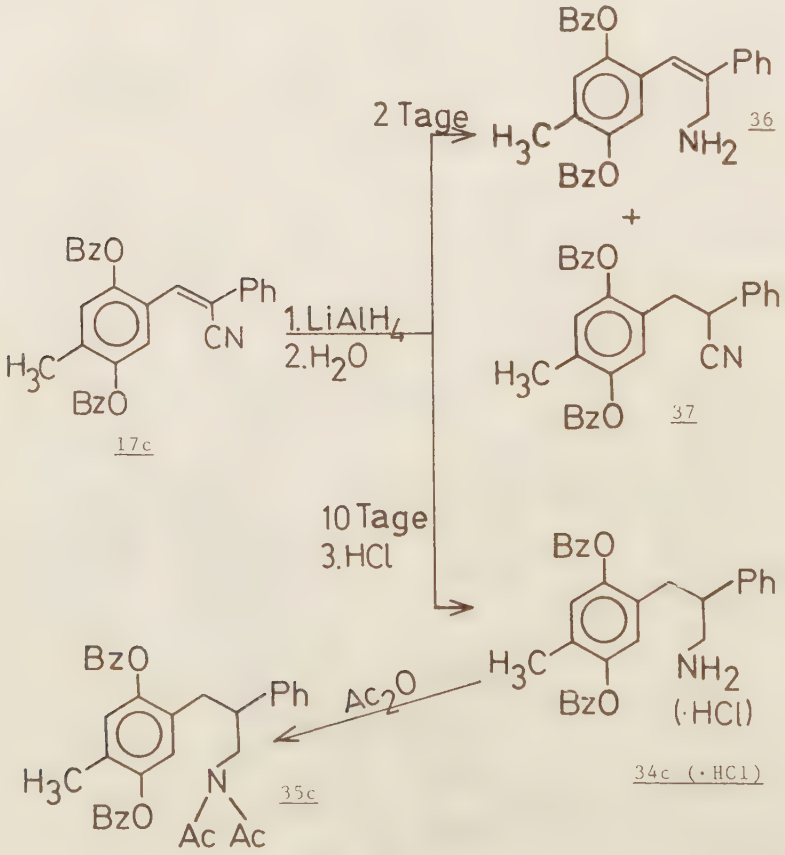

17a

34a (·HCl)

35a

Die Reduktion des Nitrils 17b ergab unter gleichen Bedingungen ein Gemisch aus mehreren öligen Produkten, aus denen ich auch durch Einleiten von HCl-Gas nicht das Aminhydrochlorid 34b·HCl isolieren konnte. Somit fiel dieses Nitril für den weiteren Syntheseweg aus.

Die Reduktion des Nitrils 17c lieferte bei unterschiedlichen Reaktionsbedingungen verschiedene Produkte in meist geringen Ausbeuten:



So erhielt ich nach zweitägiger Reduktion mit $LiAlH_4$ das nicht vollständig reduzierte Amin 36 als hellgelbe Nadeln. Als Nebenprodukt fiel das ebenfalls unvollständig reduzierte Nitril 37 an.

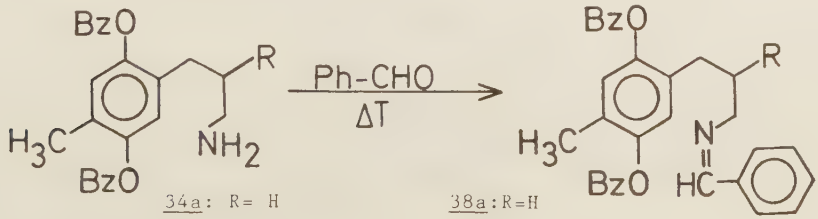
Läßt man das Reaktionsgemisch aus Nitril 17c und $LiAlH_4$ zehn Tage bei Raumtemperatur rühren, so erhält man das gewünschte Amin 34c nach Einleiten von HCl-Gas als Hydrochlorid 34·HCl, allerdings in geringen Ausbeuten. Das Amin 34c konnte ich auch in das Diacetat 35c überführen.

Führt man die Reduktion unter Erwärmen durch, so erhält man ein hochviskoses, braunes Öl, das aus mehreren Produkten besteht; durch Einleiten von HCl-Gas kann man kein Hydrochlorid fällen.

Nachdem ich nun die Amine 34a und 34c über die entsprechenden Hydrochloridstufen gereinigt hatte, erhielt ich nach der Behandlung der Hydrochloride mit Kaliumcarbonat die freien Basen. Von diesen konnte ich die Base 34a als kristallines Produkt herstellen.

1.3.4.1.2. Darstellung der N-Methyl-Amine

Zur Herstellung der N-Methyl-Amine habe ich die freien Basen 34a und 34c mit Benzaldehyd bei 80°-100°C gerührt.

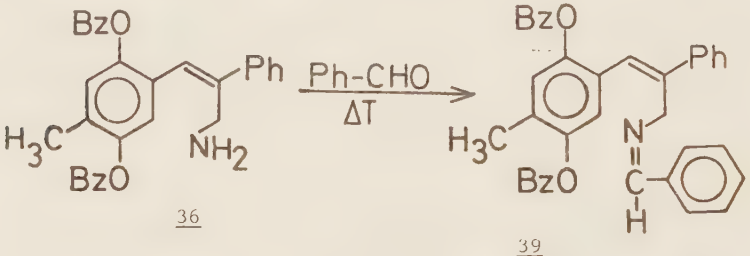



34a: R= H
c: R= Ph

38a: R=H
c: R=Ph

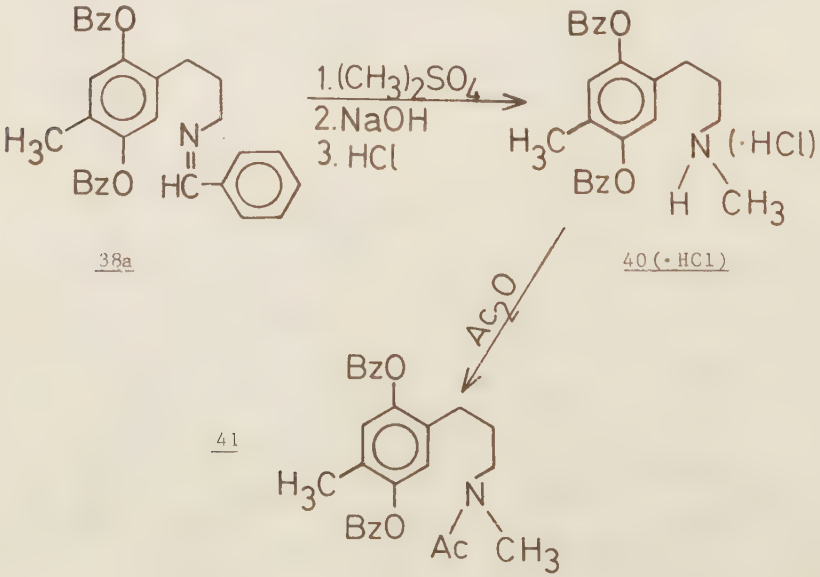
Ich erhielt die Schiff'schen Base 38a in guten, die Base 38c in mäßigen Ausbeuten.

Auch durch Umsetzung des Amins 36 mit Benzaldehyd bei 100°C konnte ich - allerdings in geringen Mengen - die entsprechende Schiff'sche Base 39 isolieren:




36 39

Die Schiff'sche Base 38a habe ich anschließend mit Dimethylsulfat bei 80°C umgesetzt. Nach der alkalischen Hydrolyse und Einleiten von HCl-Gas konnte ich das Hydrochlorid 40·HCl erhalten. Durch Umsetzen der freien Base 40, die ich in




38a 40(·HCl)

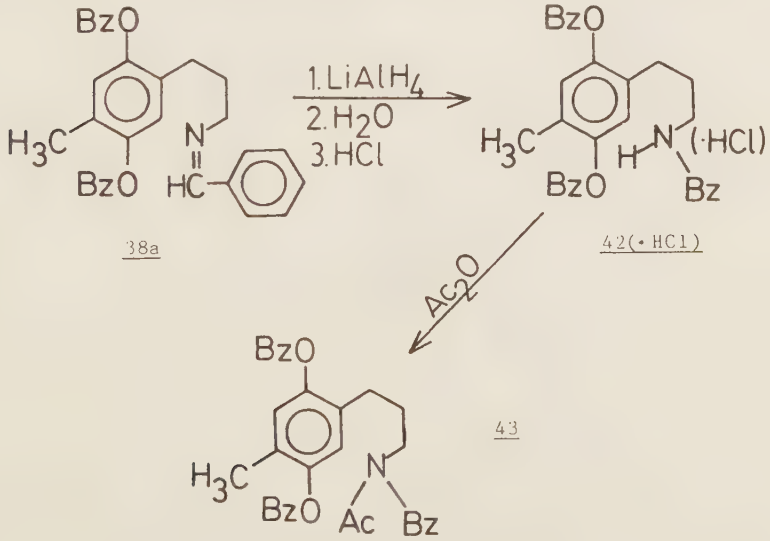
41

kristalliner Form erhielt, mit Acetanhydrid konnte ich das Acetat 41 herstellen.

Die Verbindungen 38c und 39 habe ich wegen der schlechten Ausbeuten auf der Aminstufe und der langen Reaktionszeit nicht weiter umgesetzt.

1.3.4.1.3. Reduktion der Schiff'schen Base (38a)

Die Reduktion der Schiff'schen Base 38a mit $LiAlH_4$ in trockenem Ether und anschließendes Einleiten von HCl-Gas lieferte in sehr guten Ausbeuten das Hydrochlorid 42·HCl:




38a

42(·HCl)

43

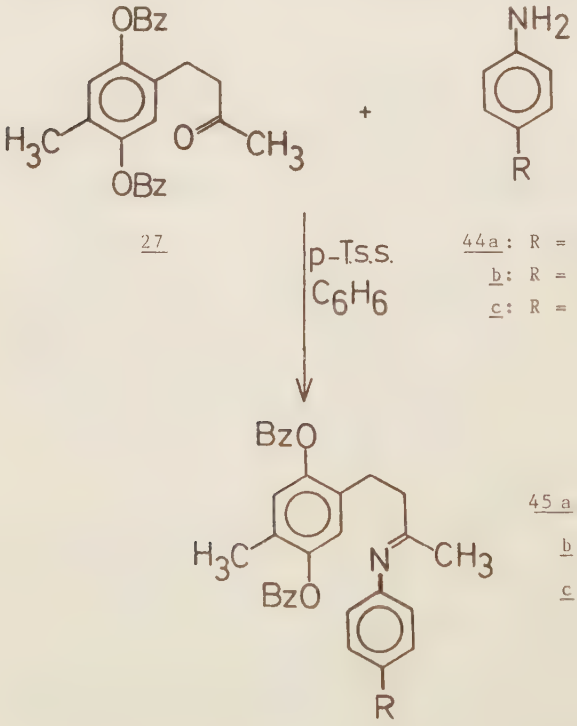
Behandelt man die kristalline Base 42 mit Acetanhydrid, so erhält man das Acetat 43.

Durch die Reduktion des Imins 38a konnte ich so den schon ziemlich sperrigen Benzyl-Substituenten am Stickstoffatom

einführen.

1.3.4.1.4. Umsetzung von Keton (27) mit primären aromatischen Aminen und Darstellung der N-Arylamine

Die Einführung weiterer sperriger Substituenten am Stickstoffatom sollte durch die Reaktion von Keton 27 mit den aromatischen Aminen 44a-c ermöglicht werden.
Erhitzt man die Komponenten in Benzol bei Anwesenheit von p-Toluolsulfonsäure am Wasserabscheider, so entstehen in guten Ausbeuten die entsprechenden Imine 45a-c:



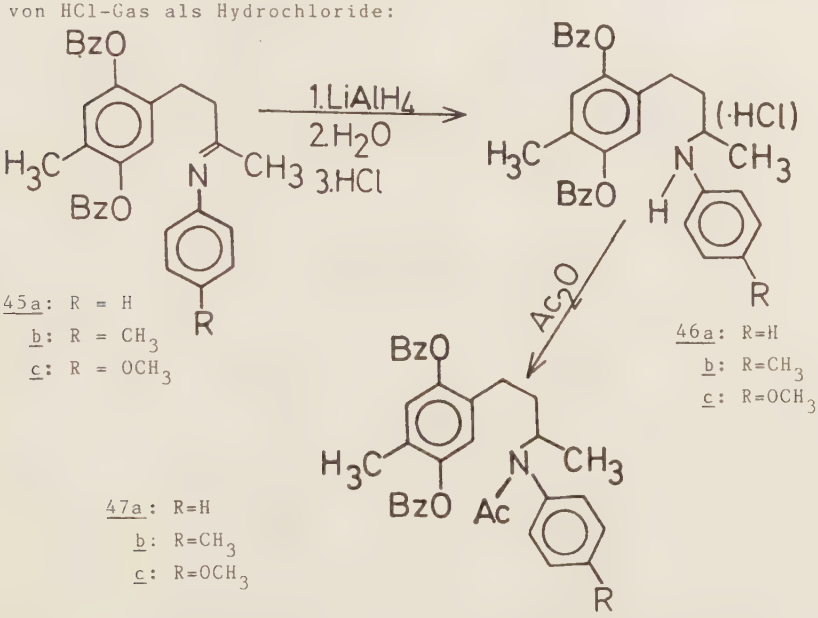

27

44a: R = H
b: R = $CH_3$
c: R = $OCH_3$

45a: R = H
b: R = $CH_3$
c: R = $OCH_3$

Die Imine 45b und 45c kristallisierten als hellbeige Pulver aus, während 45a nicht kristallisiert werden konnte und als braunes, öliges Rohprodukt in der weiteren Synthese eingesetzt wurde.

Die Reduktion der Schiff'schen Basen 45a-c mit $LiAlH_4$ in trockenem Ether lieferte die Amine 46a-c nach dem Einleiten von HCl-Gas als Hydrochloride:




45a: R = H
b: R = $CH_3$
c: R = $OCH_3$

46a: R=H
b: R=$CH_3$
c: R=$OCH_3$

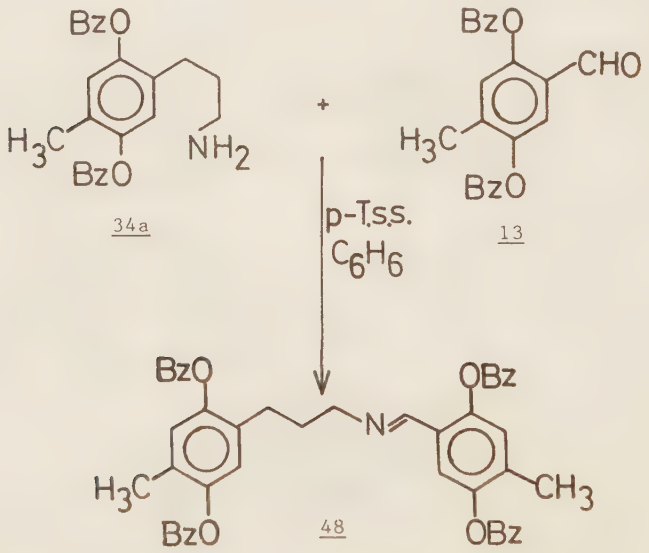
47a: R=H
b: R=$CH_3$
c: R=$OCH_3$

Diese waren mit nicht umgesetztem aromatischem Amin 44, das ebenfalls als Hydrochlorid vorlag, verunreinigt. Durch Waschen mit Wasser konnten letztere entfernt werden, und die reinen Hydrochloride 46a-c·HCl, die in Wasser unlöslich sind, blieben zurück.

Durch Reaktion der Basen 46a-c mit Acetanhydrid konnte ich die Acetate 47a-c herstellen.

1.3.4.1.5. Reaktion des Amins (34a) mit dem Aldehyd (13)

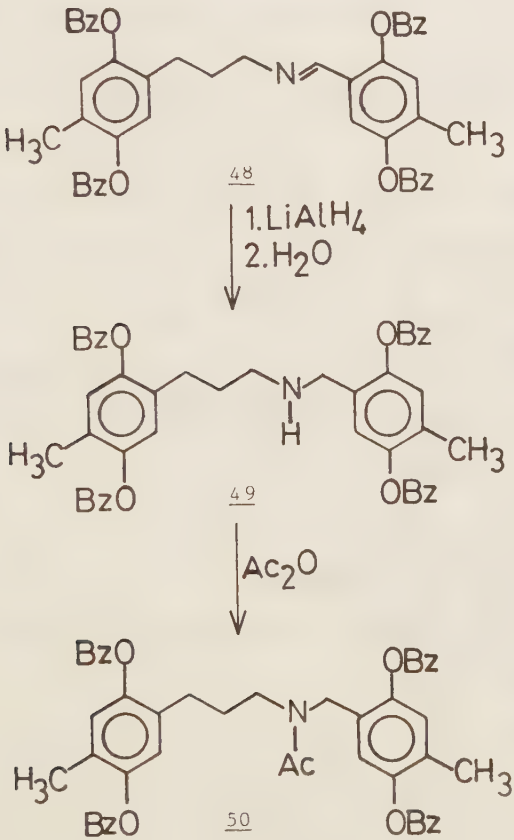
Zur Herstellung sterisch extrem gehinderter Amine habe ich das Amin 34a mit dem Aldehyd 13 in Anwesenheit von p-Toluolsulfonsäure in Benzol erhitzt und in sehr guter Ausbeute das Imin 48 erhalten:




34a 13 48

Durch den großen Substituenten sollte später auf der Chinonstufe eine Weiterreaktion unter Ringschluß verhindert werden, sodaß das Chinon selbst isoliert werden könnte.
Die Reduktion des Imins 48 mit $LiAlH_4$ mußte in trockenem Tetrahydrofuran durchgeführt werden, da die Löslichkeit

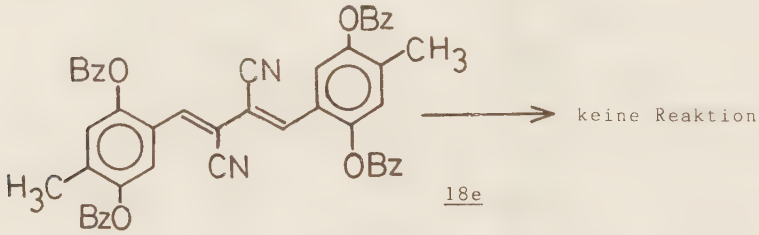
des bei der Reaktion entstehenden Amins in Ether sehr gering ist, und so viel Substanz im anorganischen Hydrolyserückstand verbleibt.




Nach Abdestillieren des Tetrahydrofurans bleibt ein farbloses Öl zurück, das bei Etherzugabe zu einem weißen Pulver, der freien Base 49 kristallisiert. Diese reagiert mit Acetanhydrid zum Acetat 50.

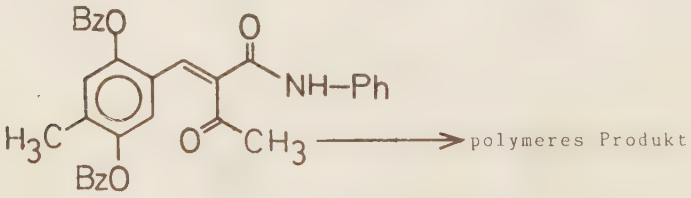
Weitere 3-(2,5-Dibenzyloxy-4-methyl-phenyl)-propylamin-derivate versuchte ich durch Reduktion der Verbindungen 18e und 21 mit $LiAlH_4$ herzustellen.

Die Reduktion der Cyanoverbindung 18e war jedoch wegen der extrem geringen Löslichkeit und der geringen Ausbeuten bei der Darstellung des Nitrils nicht durchführbar:




18e

Das wesentlich besser herzustellende orangegefärbte Amid 21 wurde beim Behandeln mit $LiAlH_4$ zwar schnell entfärbt und somit möglicherweise auch teilweise reduziert,




21

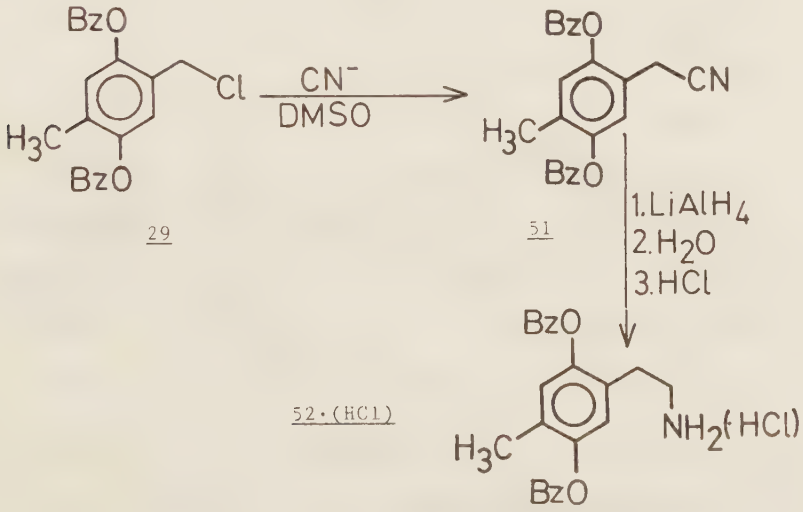
nach der Hydrolyse konnte ich jedoch immer nur ein zähflüssiges Öl isolieren, das nicht zu kristallisieren war.

1.3.4.2. 2-(2,5-Dibenzyloxy-4-methyl-phenyl)-ethylamine

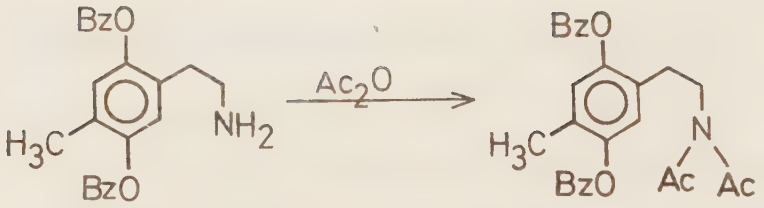
Die Synthese der 2-(2,5-Dibenzyloxy-4-methyl-phenyl)-ethylamine erfolgte auf fünf verschiedenen Wegen:

1.3.4.2.1. Darstellung und Reduktion von (2,5-Dibenzyloxy-4-methyl-phenyl)-acetonitril (51)

Behandelt man Methylchlorid 29 bei 40°C in Dimethylsulfoxid mit Natriumcyanid, so erhält man in guten Ausbeuten das Nitril 51. Durch Reduktion dieses Nitrils mit $LiAlH_4$ in



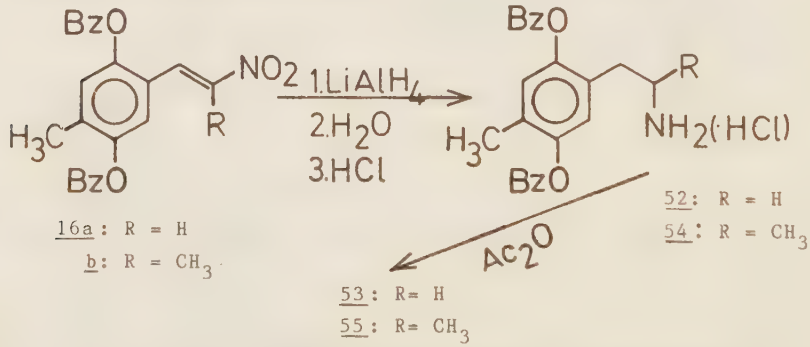

trockenem Ether konnte ich das primäre Amin 52 erhalten, das über die Hydrochloridstufe gereinigt werden konnte. Durch Behandlung mit Kaliumcarbonat konnte ich die freie Base in kristalliner Form herstellen; weiteres Umsetzen der Base 52 mit Acetanhydrid lieferte das Diacetat 53 :




52 53

1.3.4.2.2. Reduktion der Nitroverbindungen (16a[35]) und (16b)

Die Reduktion der Nitroverbindungen 16a[35] und 16b mit $LiAlH_4$ führte zu den Aminen 54[35] und 52. Diese wurden dann zu Reinigungszwecken in die entsprechenden Hydrochloride 54•HCl[35] und 52•HCl überführt.




16a: R = H
b: R = $CH_3$

52: R = H
54: R = $CH_3$

53: R= H
55: R= $CH_3$

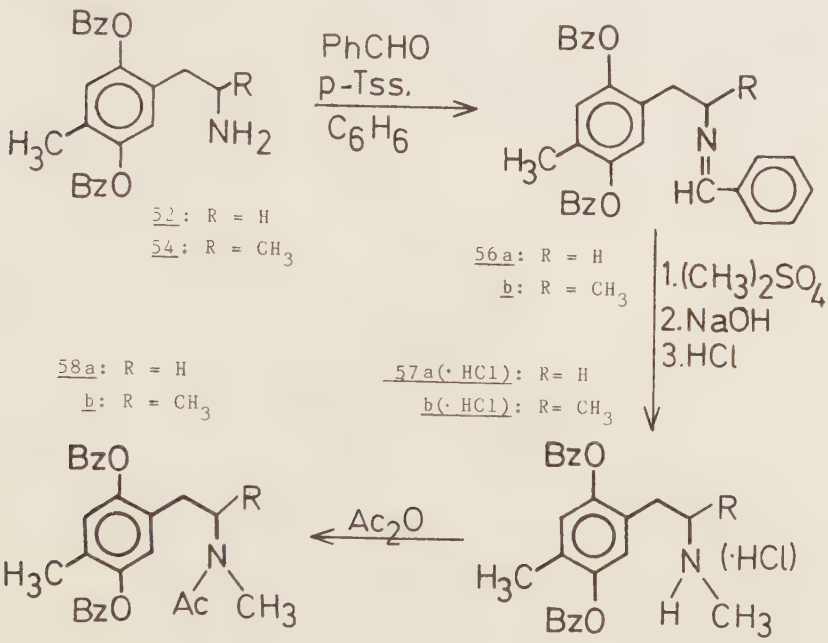
Die freien Basen konnten mit Acetanhydrid zu den Diacetaten 55[35] und 53 umgesetzt werden.

1.3.4.2.3. Darstellung der N-Methylamine

Die Umsetzung der freien Basen 52 und 54[35] mit Benzaldehyd ergab die Imine 56a und 56b[35] als hellbeige kristalline Substanzen.

Zur Darstellung der N-Methyl-(2,5-dibenzyloxy-4-methyl-

phenyl)-ethylamine 57a/b habe ich die Imine 56a/b mit Dimethylsulfat bei 80°C 5 Stunden gerührt. Die anschließende alkalische Hydrolyse und das Einleiten von HCl-Gas führte zu

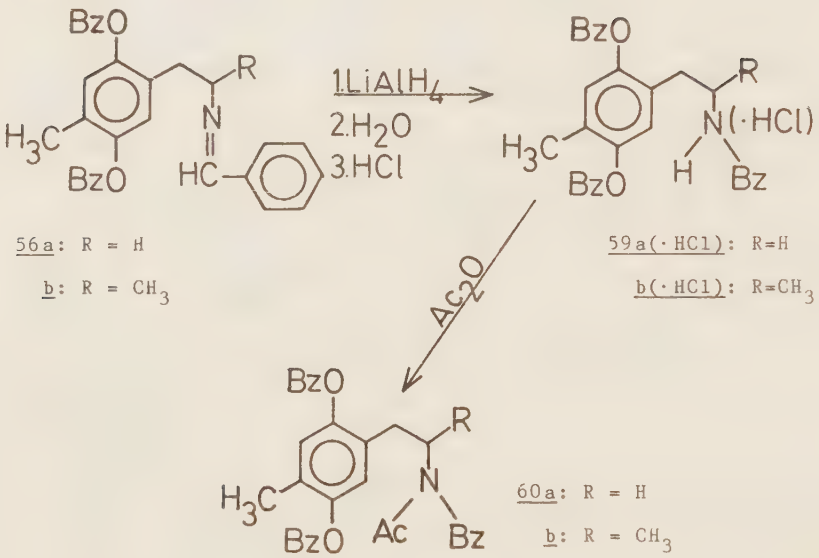



den Hydrochloriden 57a·HCl und 57b·HCl[35]. Durch Umsetzen der Basen mit Acetanhydrid erhielt ich die Acetate 58a und 58b[35].

1.3.4.2.4. Reduktion der Schiff'schen Basen (56a) und (56b)

Die Reduktion der Schiff'schen Basen 56a und 56b mit $LiAlH_4$ in trockenem Ether bei Raumtemperatur lieferte in sehr guten Ausbeuten die N-Benzyl-2-(2,5-dibenzyloxy-4-methyl-phenyl)-ethylamine 59a und 59b; diese habe ich als Hydrochloride

59a·HCl und 59b·HCl gefällt und gereinigt:




56a: R = H
b: R = $CH_3$

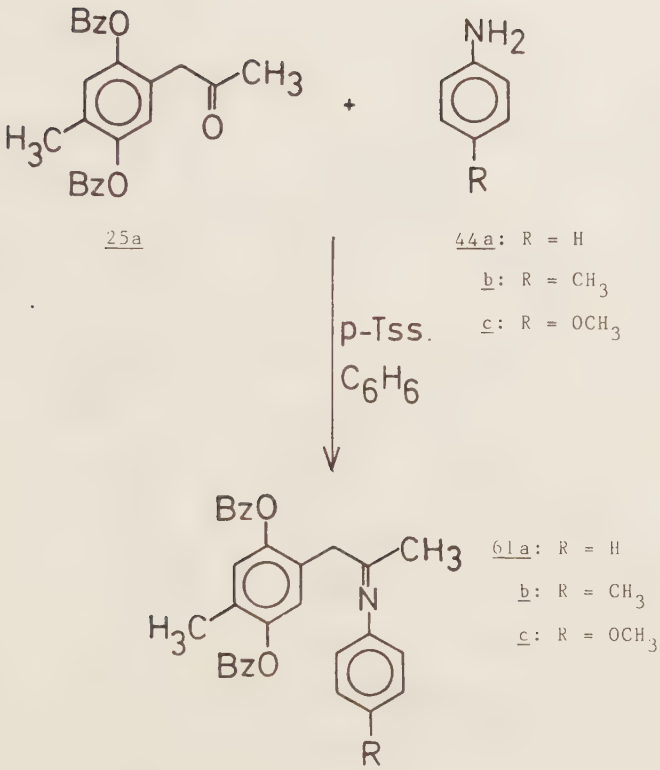
59a(·HCl): R=H
b(·HCl): R=$CH_3$

60a: R = H
b: R = $CH_3$

Durch Umsetzung mit Kaliumcarbonat entstand die Base 59a als farbloses, nicht kristallisierbares Öl, während die Base 59b als weißer Feststoff auskristallisierte.
Durch Reaktion mit Acetanhydrid erhielt ich die Acetate 60a und 60b.

1.3.4.2.5. Reaktion von Keton (25a) mit primären aromatischen Aminen und Darstellung der N-Aryl-ethylamin-Derivate

Die Umsetzung des Ketons 25a mit den primären aromatischen Aminen 44a-c in Anwesenheit von p-Toluolsulfonsäure in Benzol am Wasserabscheider ergab in guten Ausbeuten die Imine 61a-c:

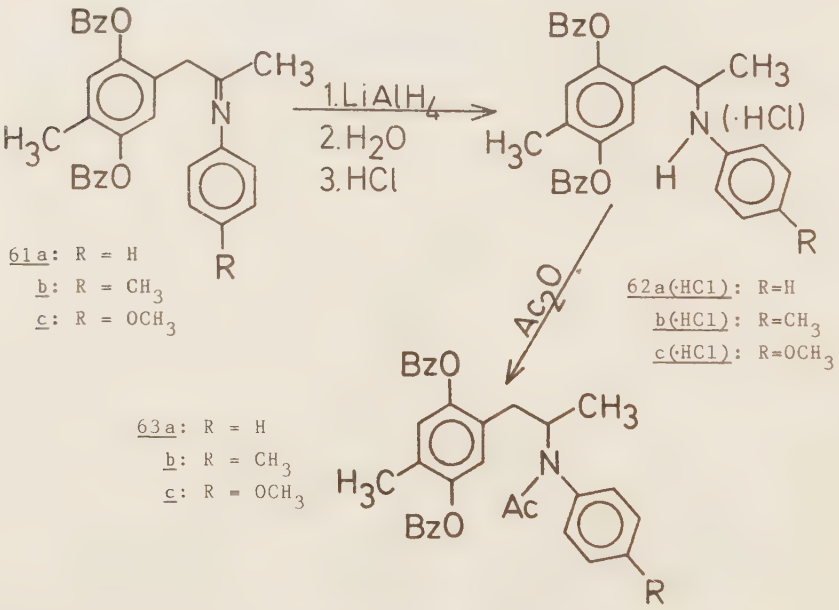



Von diesen konnte ich das Imin 61b in kristalliner Form erhalten, während die Imine 61a und 61c als braune, ölige Rohprodukte in die weitere Reaktionsfolge eingesetzt wurden.

Die Reduktion der Schiff'schen Basen mit $LiAlH_4$ lieferte ein Gemisch aus den Aminen 62a-c und nicht umgesetzten primären Aminen 44a-c.

Durch Einleiten von HCl-Gas fällte ich alle Amine als Hydrochloride 62a-c·HCl und 44a-c·HCl. Letztere konnte ich durch

intensives Waschen mit warmem Wasser vollständig entfernen und erhielt so die reinen Hydrochloride 62a-c·HCl:




61a: R = H
b: R = $CH_3$
c: R = $OCH_3$

62a(·HCl): R=H
b(·HCl): R=$CH_3$
c(·HCl): R=$OCH_3$

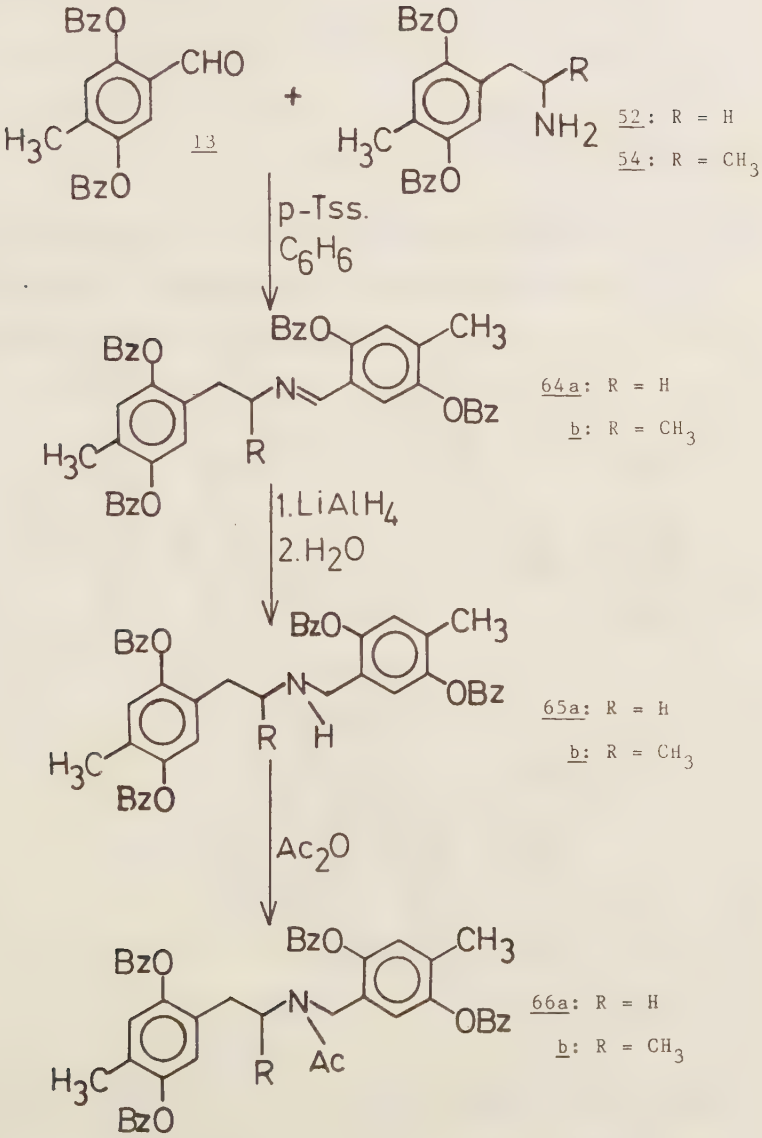
63a: R = H
b: R = $CH_3$
c: R = $OCH_3$

Während die freien Basen 62a und 62c in Form weißer Kristalle vorlagen, konnte ich die Base 62b nicht kristallisieren und bekam sogar in der Kälte nur braune Öle.
Die Umsetzung der freien Basen 62a-c mit Acetanhydrid lieferte die N-Monoacetate 63a-c.

### 1.3.4.2.6. Umsetzung der 2-(2,5-Dibenzyloxy-4-methyl-phenyl)-amine (52) und (54)[35] mit dem Aldehyd (13)

Analog zur Umsetzung des Amins 34a mit dem Aldehyd 13 versuchte ich auch die Amine 52 und 54 mit dem Aldehyd 13 reagieren zu lassen, um Amine mit sperrigen Substituenten am Stick-

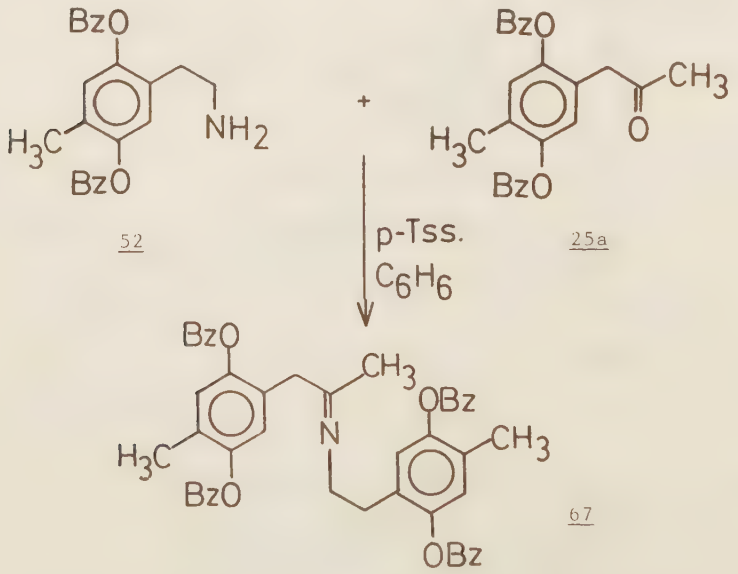
stoff zu erhalten:



Die Reaktion der Ethylamine 52 und 54 mit dem Aldehyd 13 führte zu den Iminen 64a und 64b. Diese konnte ich mit $LiAlH_4$ in trockenem Tetrahydrofuran zu den Aminen 65a und 65b reduzieren. Bei der Reaktion der Basen mit Acetanhydrid enstehen die entsprechenden Acetate 66a und 66b.

1.3.4.2.7. Reaktion des 3-(2,5-Dibenzyloxy-4-methyl-phenyl)-propan-2-ons (25a) mit dem Ethylamin-Derivat (52)

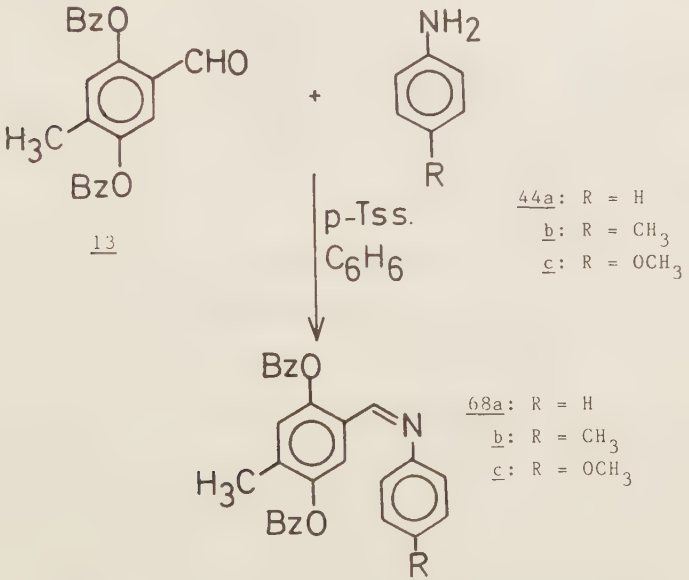
Die Reaktion des Ketons 25a mit dem Amin 52 lieferte bei Anwesenheit von p-Toluolsulfonsäure in Benzol am Wasserabscheider in mäßigen Ausbeuten (44%) das gewünschte Imin 67.




Wegen der langen Reaktionsdauer (2 Tage), der geringen Ausbeute und der Probleme bei der Abtrennung der Ausgangssubstanzen habe ich diesen Reaktionsweg nicht weiter verfolgt.

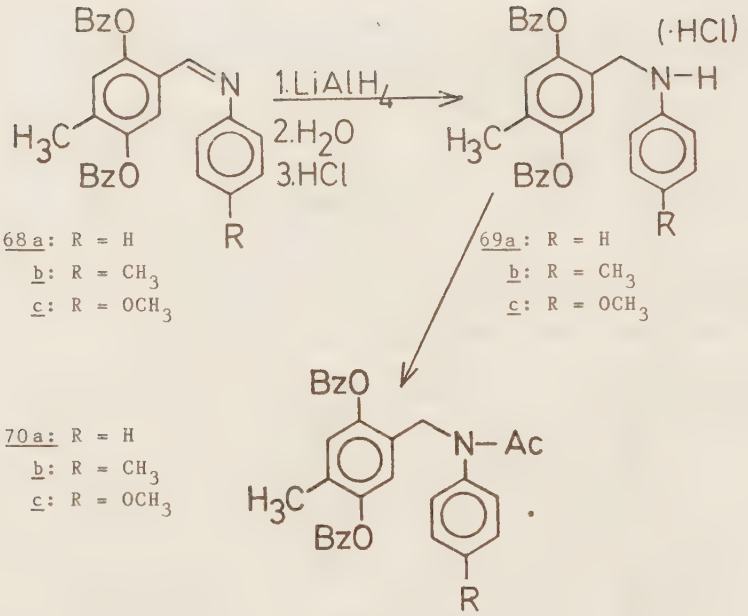
1.3.4.3. Darstellung der (2,5-Dibenzyloxy-4-methyl-phenyl)-methylamine

Die (2,5-Dibenzyloxy-4-methyl-phenyl)-methylamine 69a-c und deren Hydrochloride 69a-c·HCl konnte ich durch einfaches Umsetzen des Aldehyds 13 mit den primären aromatischen Aminen 44a-c in Anwesenheit von p-Toluolsulfonsäure und anschließende Reduktion der entstandenen Imine 68a-c mit $LiAlH_4$ in trockenem Ether herstellen:




Durch Behandeln der Hydrochloride 69a-c·HCl mit wässriger Kaliumcarbonatlösung konnte ich die freien Basen 69a-c als weiße Pulver isolieren.

Die Umsetzung der Basen 69a-c mit Acetanhydrid unter Rückfluß lieferte die N-Acetate 70a-c:




68a: R = H
b: R = $CH_3$
c: R = $OCH_3$

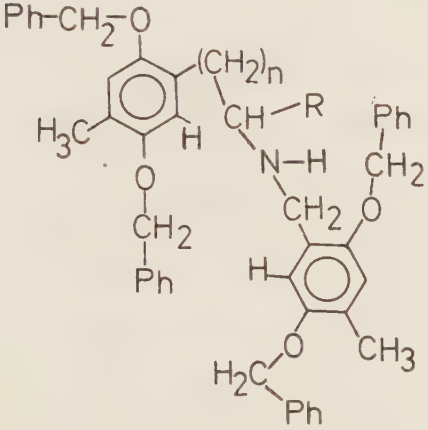
69a: R = H
b: R = $CH_3$
c: R = $OCH_3$

70a: R = H
b: R = $CH_3$
c: R = $OCH_3$

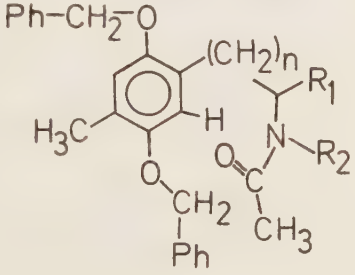
1.3.4.4. $^1$H-NMR-spektroskopische Untersuchungen der (2,5-Dibenzyloxy-4-methyl-phenyl)-alkylamine und deren Acetate

Das $^1$H-NMR-Spektrum der primären Amine 34a, 34c und 52 sowie deren Hydrochloride und N,N-Diacetate 35a, 35c und 53 zeigt die zu erwartenden Signale für die entsprechenden Protonen. Auch die sekundären Amine 40, 42, 46a-c, 57a, 59a/b, 62a-c und 69a-c zeigen keine NMR-spektroskopischen Besonderheiten. Dieses ändert sich jedoch bei den Aminen 49, 65a und 65b. Wegen der großen Substituenten am Stickstoff tritt bei diesen Molekülen sterische Hinderung auf. Hieraus resultiert auch das Vorkommen mehrerer rotamerer Formen im $^1$H-NMR-

Spektrum, was sich durch das Auftreten mehrerer Signale für die einzelnen Atomgruppierungen bemerkbar macht. Das Integral der einzelnen Signale addiert ergibt die entsprechende Anzahl der Protonen.



49 :R=H, n=2
65a:R=H, n=1
b:R=$CH_3$, n=1

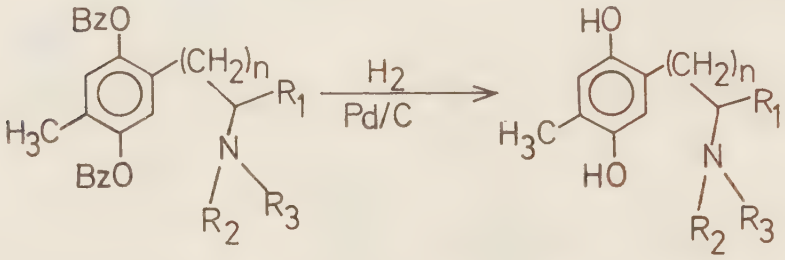


41: $R_1$= H, $R_2$= $CH_3$, n= 2
43: $R_1$= H, $R_2$= Bz, n= 2
58a: $R_1$= H, $R_2$= $CH_3$, n= 1
60a: $R_1$= H, $R_2$= Bz, n= 1
b: $R_1$= $CH_3$, $R_2$= Bz, n= 1

Auch die N-Acetate der o.g. Verbindungen 41, 43, 50, 58, 60a/b und 66a/b zeigen das Auftreten rotamerer Formen.
Sobald der Rest $R_2$ wie bei den Acetyl-Derivaten 47a-c, 63a-c und 70a-c ein aromatisches System darstellt, ist in den $^1$H-NMR-Spektren keine Amid-Rotamerie nachweisbar.

1.3.5. Darstellung der Hydrochinone

Die Hydrochinone wurden durch katalytische Hydrierung der entsprechenden Dibenzylether dargestellt:




Als Katalysator diente Palladium/Kohle mit einem Gehalt von 10% Pd.

Die Reaktion muß in Abhängigkeit von der Löslichkeit der entsprechenden Benzylether in 300-400 ml Tetrahydrofuran durchgeführt werden, da bei zu geringen Lösungsmittelmengen das Hydrochinon bereits im Reaktionsgefäß auskristallisiert und wegen der teilweise extremen Luftempfindlichkeit sehr schwer von der Palladium/Kohle zu trennen ist.

Zur Verkürzung der Reaktionszeit habe ich die Hydrierungen bei Raumtemperatur und einem $H_2$-Druck von 4 atm. durchgeführt. Es entstehen in guten Ausbeuten sehr reine Produkte.

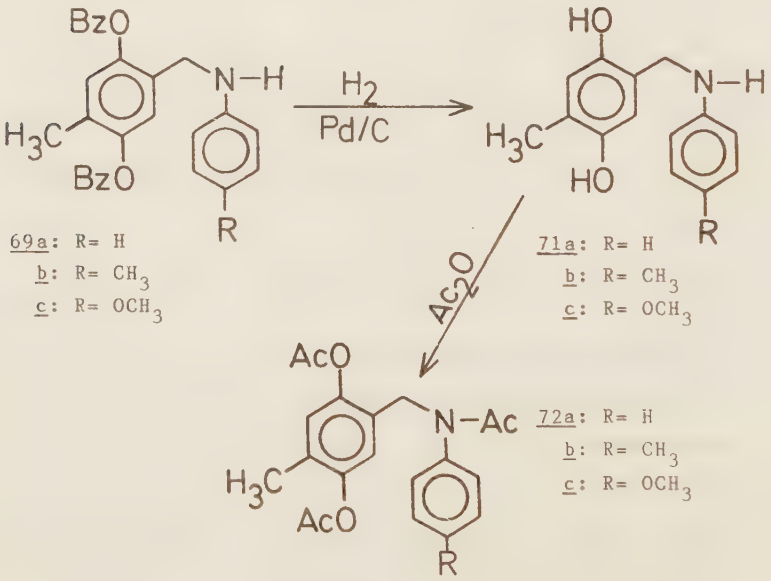
Die Reinheit des Reaktionsproduktes ist für die Kristallisation der Hydrochinone entscheidend, da man die Verbindungen wegen der starken Luftempfindlichkeit nur unter großen Ausbeuteverlusten umkristallisieren kann.

Nach erfolgter Hydrierung wurde nun das Lösungsmittel bei

Raumtemperatur im Hochvakuum abdestilliert, um eine Zersetzung durch zu hohe Temperaturen zu verhindern.
Beim Einengen fallen die Hydrochinone teilweise bereits als Pulver aus, die dann zur Reinigung unter Argon mit Ether nachgewaschen werden. Nur einige Hydrochinone liegen nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels als braunes Öl vor. Diese kristallisieren dann beim Rühren in einigen ml Ether als weißes Pulver aus.
Die Belüftung der Reaktionsgefäße, das Abfritten der Feststoffe mit einer Umkehrfritte und Belüftung derselben erfolgte ständig unter Argon (99,999%), da schon in Anwesenheit geringster Mengen Luftsauerstoff zuerst eine leichte Rotfärbung der Substanz eintritt, die dann bei längerer Oxidation der Substanz in ein schwarzes Polymer übergeht. Auch die Aufbewahrung der Substanzen muß in einem luftdichten Gefäß unter Argon erfolgen.
Auch die Anwesenheit protischer Lösungsmittel führt zur Zersetzung der Hydrochinone und liefert schwarze,nicht kristallisierbare Produkte.
Wegen der starken Luftempfindlichkeit der Hydrochinone habe ich diese zur zusätzlichen Charakterisierung noch in die entsprechenden Acetate überführt.

1.3.5.1. Darstellung der (2,5-Dihydroxy-4-methyl-phenyl)-methylamine (71a-c)

Durch Hydrierung der (2,5-Dibenzyloxy-4-methyl-phenyl)-methylamine 69a-c mit Palladium/Kohle in Tetrahydrofuran unter 4 atm. Druck habe ich in guten Ausbeuten die Hydrochinone 71a-c erhalten:




69a: R= H
b: R= $CH_3$
c: R= $OCH_3$

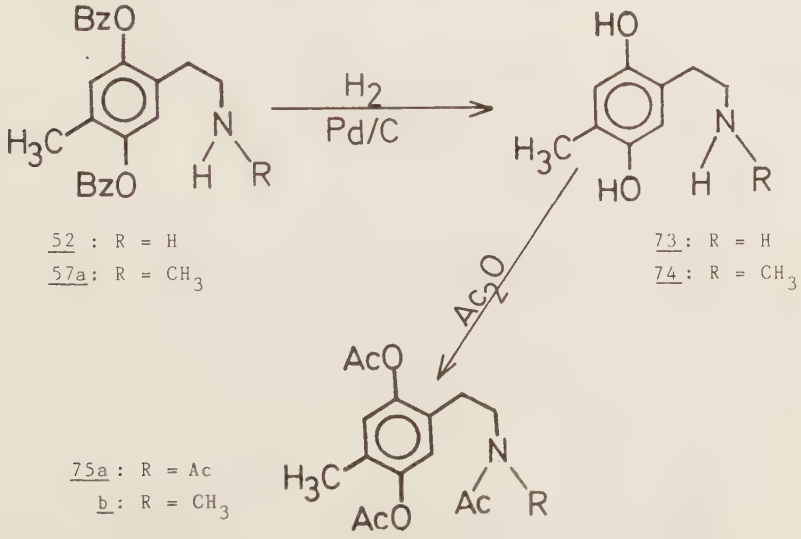
71a: R= H
b: R= $CH_3$
c: R= $OCH_3$

72a: R= H
b: R= $CH_3$
c: R= $OCH_3$

Diese kristallisieren direkt beim Abdestillieren des Lösungsmittels als weiße, leicht luftempfindliche Pulver aus. Durch zweistündiges Rühren der Hydrochinone mit Acetanhydrid unter Rückfluß konnten die Triacetate 72a-c isoliert und charakterisiert werden.

1.3.5.2. Darstellung der 2-(2,5-Dihydroxy-4-methyl-phenyl)-ethylamine

Die katalytische Hydrierung der 2-(2,5-Dibenzyloxy-4-methyl-phenyl)-ethylamine 52 und 57a lieferte die äußerst luftempfindlichen Hydrochinone 73[4)5)] und 74. Diese konnten auch als




52 : R = H
57a: R = $CH_3$

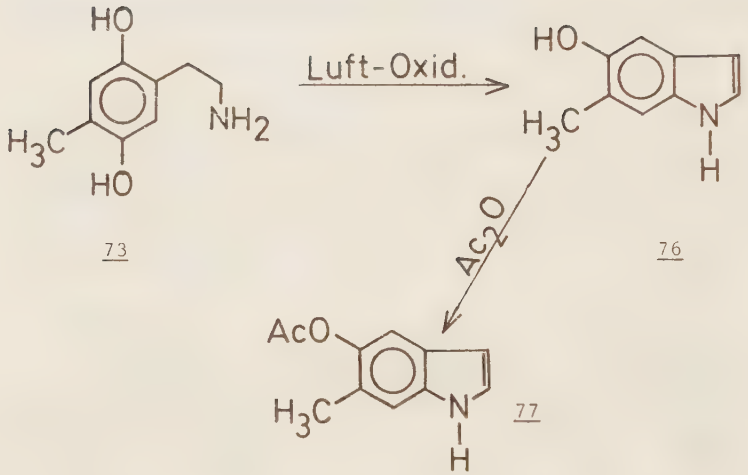
73: R = H
74: R = $CH_3$

75a: R = Ac
b: R = $CH_3$

Tri- bzw. Tetraacetate (75b bzw. 75a) nachgewiesen werden

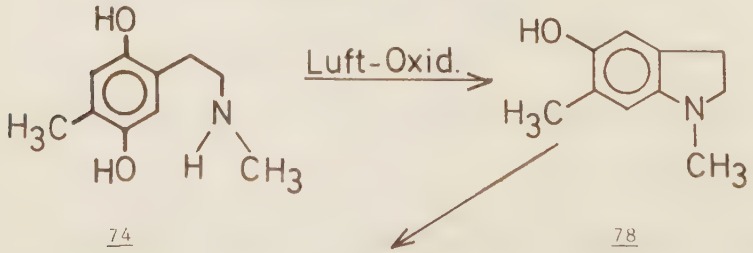
Schon kleinste Mengen Luftsauerstoff reichen, um eine Oxidation der Hydrochinone 73 und 74 in Gang zu bringen. So entsteht durch Oxidation des Hydrochinons 73 mit geringen Mengen Luftsauerstoff das 5-Hydroxy-indol 77, das durch Behandeln in der Siedehitze mit Acetanhydrid in das O-Acetat 78 überführt werden konnte.

Das 5-Hydroxy-Indol 77 wurde bereits von Troxler et. al.[52)], allerdings auf anderem Wege synthetisiert.




73 76 77

Das N-Methyl-Hydrochinon-Derivat 74 wird dagegen durch Luftoxidation analog zu dem von Kuckländer und Henze[35] formulierten Mechanismus zum 5-Hydroxy-indolin 78 oxidiert. Dieses ist eben-eine luftempfindliche Substanz, die in kurzer Zeit ein braunes Öl und nicht das entsprechende 5-Hydroxy-indol bildet.




74 78

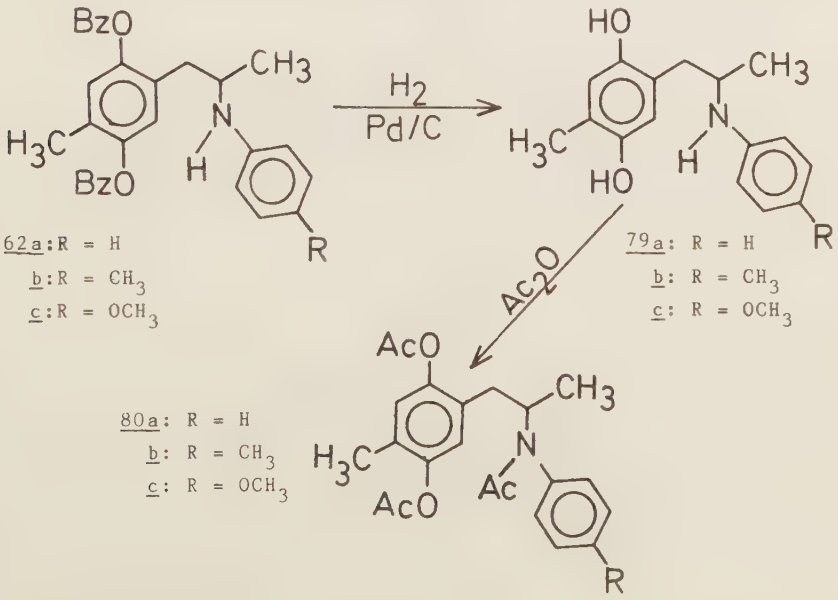
polymeres Öl

Die Hydrochinone 73 und 74 sind als Feststoffe wesentlich stabiler als in Lösung. So konnte ich aus einer Lösung aus dem Dibenzylether 52 in Tetrahydrofuran, die nach der Hydrierung über Nacht unter Argon im abgeschlossenem Reaktionsgefäß ge-

standen hatte, ausschließlich das 5-Hydroxy-indol 76 und nicht das gewünschte Hydrochinon 73 erhalten. Diese Tatsache führe ich darauf zurück, daß trotz der Belüftung des Reaktionsgefäßes mit Argon noch Luftreste vorhanden waren und diese die Oxidation des Hydrochinons bewirkten.
Analoge Reaktion fand auch nach der Hydrierung des Dibenzylethers 57a statt, jedoch erhielt ich hier nur nicht kristllisierbare Öle und nicht das analoge Indol.
Die sofortige Aufarbeitung der Hydrierungsprodukte unter Argon lieferte schließlich die Hydrochinone 73 und 74.

1.3.5.2.1. Darstellung der N-Aryl-2-(2,5-dihydroxy-4-methyl-phenyl)-1-methyl-ethylamin-Derivate

Die Hydrierung der N-Aryl-dibenzylether 62a-c ergab die Hydrochinone 79a-c, die wesentlich stabiler sind als die Hydrochinone




62a: R = H
b: R = $CH_3$
c: R = $OCH_3$

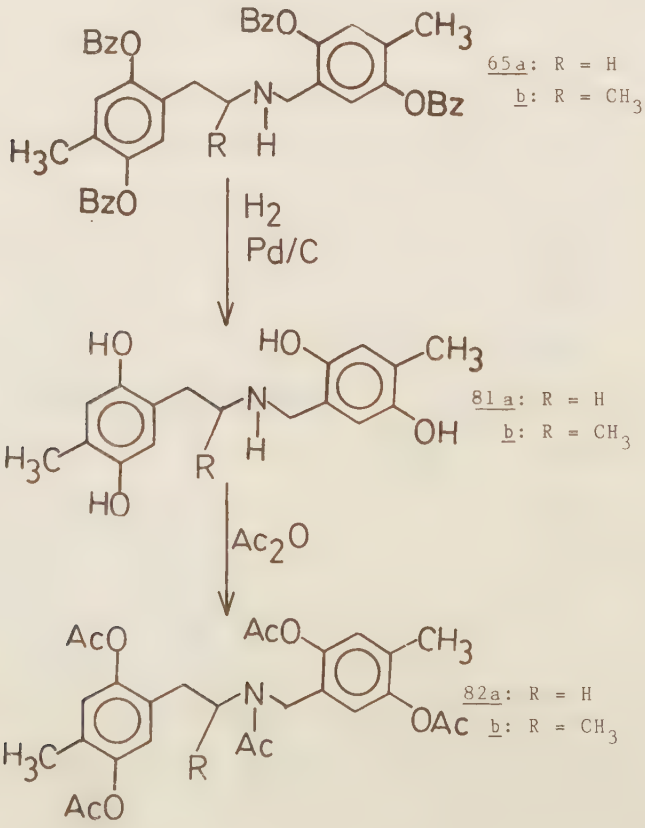
79a: R = H
b: R = $CH_3$
c: R = $OCH_3$

80a: R = H
b: R = $CH_3$
c: R = $OCH_3$

73 und 74. Die in Lösung ebenfalls luftempfindlichen Hydrochinone 79a-c reagieren mit Acetanhydrid unter Bildung der Triacetate 80a-c.

1.3.5.2.2. Darstellung der N-[(2,5-Dihydroxy-4-methyl-phenyl)-methyl]-2-(2,5-dihydroxy-4-methyl-phenyl)-1-methyl-ethylamin-Derivate

Die Bis-(dibenzylether) 65a/b ergaben nach der Hydrierung die Bis-(hydrochinone) 81a und 81b, die noch weniger luftempfind-

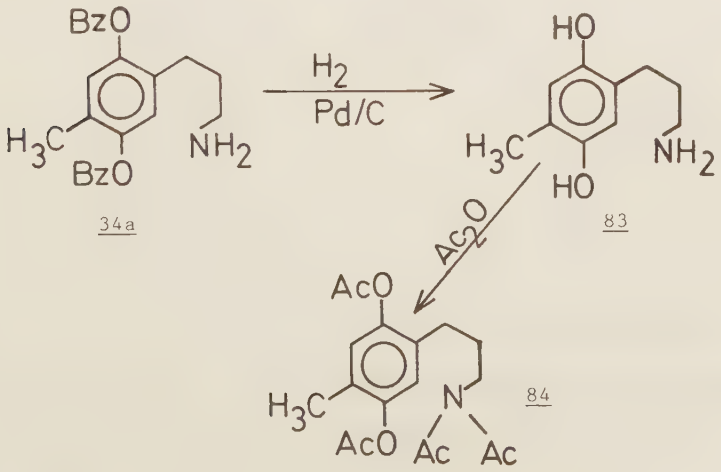


lich als die Hydrochinone 79a-c sind. Allerdings zeigt sich, daß sie thermisch sehr instabil sind und sich schon oberhalb von 80°C langsam zersetzen.
Das gleiche gilt für die Pentaacetate 82a und 82b, die aus den Hydrochinonen 81a und 81b durch Umsetzen mit Acetanhydrid entstehen.

### 1.3.5.3. Darstellung der 3-(2,5-Dihydroxy-4-methyl-phenyl)-propylamin-Derivate

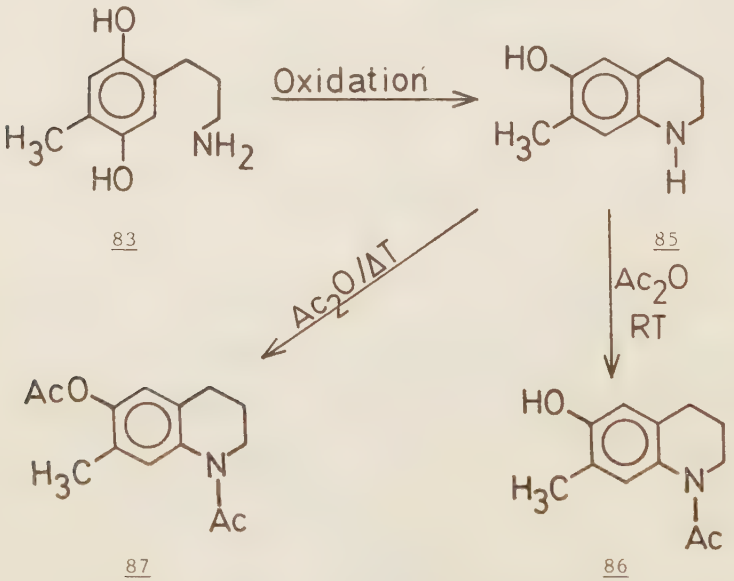
#### 1.3.5.3.1. Darstellung des N-unsubstituierten Amins (83)

Bei der Hydrierung des 3-(2,5-Dibenzyloxy-4-methyl-phenyl)-propylamins 34a erhält man das äußerst oxidationsempfindliche Hydrochinon 83. Analog zu den Hydrochinonen 73 und 74 muß auch dieses Produkt sehr schnell und unter Luftausschluß aufgearbeitet werden, um das reine Hydrochinon 83 zu erhalten:




34a 83 84

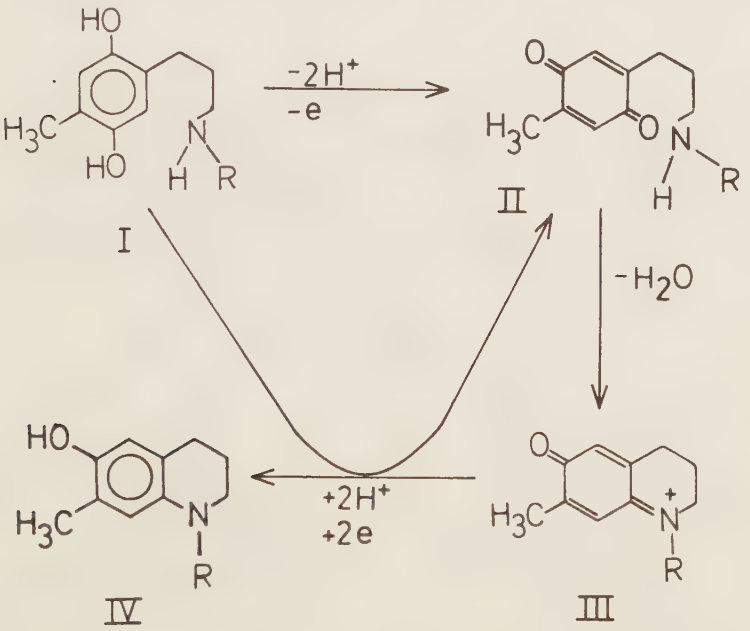
Dieses habe ich zur zusätzlichen Charakterisierung mit Acetanhydrid umgesetzt, um das Tetraacetat 84 zu erhalten. Läßt man jedoch das Hydrierungsprodukt über Nacht im Reaktionsgefäß stehen, so reagiert die Substanz unter Oxidation geringer Luftmengen, die noch im Reaktionsgefäß vorhanden waren, weiter unter Bildung des 6-Hydroxy-1,2,3,4-tetrahydrochinolins 85, das durch Behandeln mit Acetanhydrid bei Raumtemperatur das N-Acetat 86 ergab. Rührt man das Tetrahydrochinolin 85 in heißem Acetanhydrid, so erhält man das N,O-Diacetat 87:




83 85 87 86

Zur Stabilisierung des Hydrochinons 83 habe ich versucht das Hydrochlorid 83·HCl herzustellen, indem ich das Hydrochlorid des Dibenzylethers 34a zur Hydrierung herangezogen habe. Es erwies sich jedoch, daß das intermediär entstehende

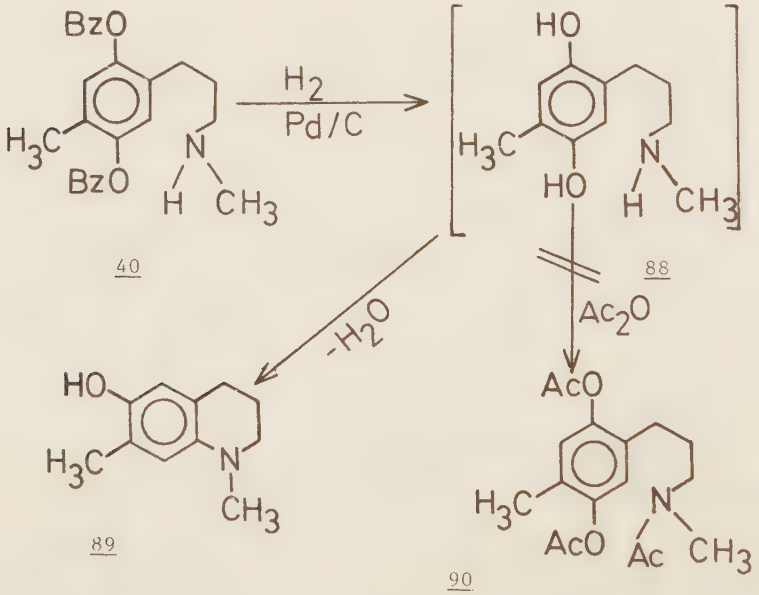
Hydrochinonhydrochlorid 83·HCl noch instabiler ist als das Hydrochinon selbst. So konnte ich immer nur das 6-Hydroxy-1,2,3,4-tetrahydrochinolinhydrochlorid 85·HCl isolieren. Die Cyclisierung des Hydrochinons 83 könnte analog zu dem von Kuckländer und Henze[35] beschriebenen Mechanismus ablaufen:




Das Hydrochinon I wird durch Luftsauerstoff oder andere Oxidationsmittel in das instabile Chinon II überführt. Unter Wasserabspaltung bildet dieses das ebenfalls instabile und nicht isolierbare Chinonimin III, das durch Aufnahme von 2 $H^+$ und 2 Elektronen das stabile 1,2,3,4-Tetrahydrochinolin IV ergibt.

1.3.5.3.2. Hydrierung des N-Methyl-3-(2,5-dibenzyloxy-4-methyl-phenyl)-proyplamins (40)

Die Hydrierung des Dibenzylethers 40 lieferte selbst bei absolutem Luftausschluß nicht das erwartete Hydrochinon 88, sondern immer nur das 1,2,3,4-Tetrahydrochinolin 89. Auch ein entsprechendes Triacetat 90 konnte ich nicht isolieren.



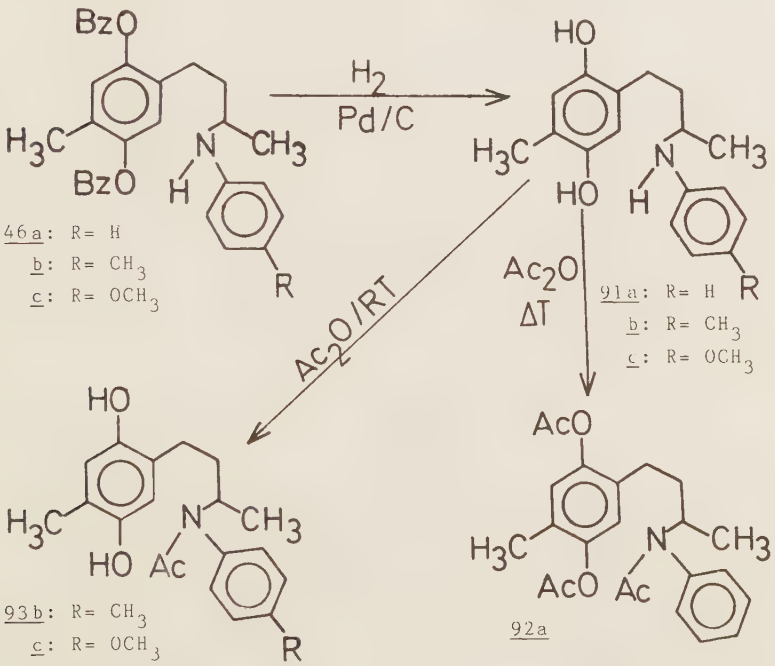

40 88 89 90

Diese Reaktion könnte ebenfalls nach dem oben beschriebenen Mechanismus abgelaufen sein.

Die Hydrierung des Hydrochlorids 40·HCl mußte wegen der geringen Löslichkeit in Methanol durchgeführt werden und lieferte immer nur teerige Rückstände. Das Hydrochlorid des 1,2,3,4-Tetrahydrochinolins 89 konnte ich nicht isolieren.

1.3.5.3.3. Hydrierung der N-Aryl-3-(2,5-dibenzyloxy-4-methyl-phenyl)-1-methyl-propylamine (46)

Die Hydrierung der Dibenzylether 46a-c wurde unter Druck (4 atm.) in Tetrahydrofuran durchgeführt und lieferte die entsprechenden Hydrochinone 91a-c . Diese sind in Lösung




46a: R= H
b: R= $CH_3$
c: R= $OCH_3$

91a: R= H
b: R= $CH_3$
c: R= $OCH_3$

93b: R= $CH_3$
c: R= $OCH_3$

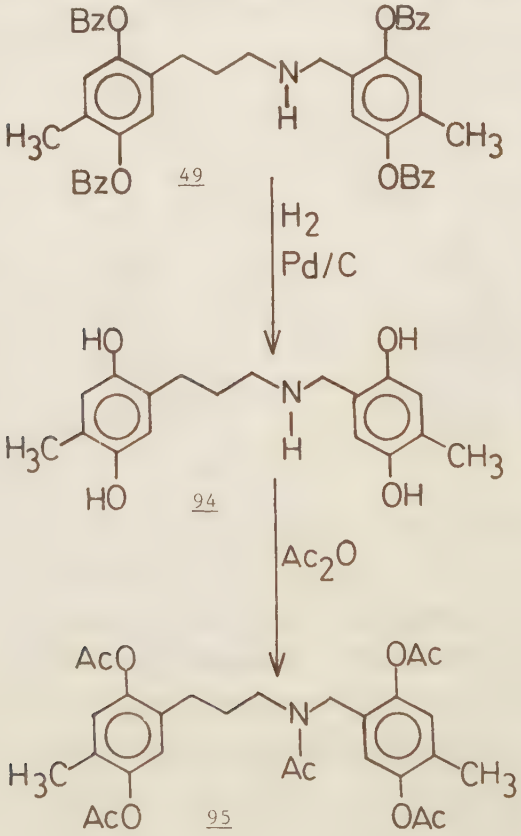
92a

sehr luftempfindlich, als Feststoffe jedoch unter Argon lange Zeit stabil. Durch Behandeln der Hydrochinone 91a-c in siedendem Acetanhydrid konnte ich nur das Triacetat 92a als Feststoff isolieren und charakterisieren, während die Acetylierungsprodukte der Hydrochinone 91b und 91c nur uneinheitliche, nicht kristallisierbare Öle lieferten. Die Hydrochinone 91b und 91c konnte ich jedoch durch Behandeln

mit Acetanhydrid bei Raumtemperatur in die N-Monoacetate 93b und 93c überführen und charakterisieren.

1.3.5.3.4. Hydrierung des N-[(2,5Dibenzyloxy-4-methyl-phenyl)-methyl]-3-(2,5-dibenzyloxy-4-methyl-phenyl)-propylamins (49)

Durch katalytische Hydrierung des Benzylethers 49 konnte ich das sterisch gehinderte Hydrochinon 94 erhalten und durch Rühren in heißem Acetanhydrid das Pentaacetat 95 her-



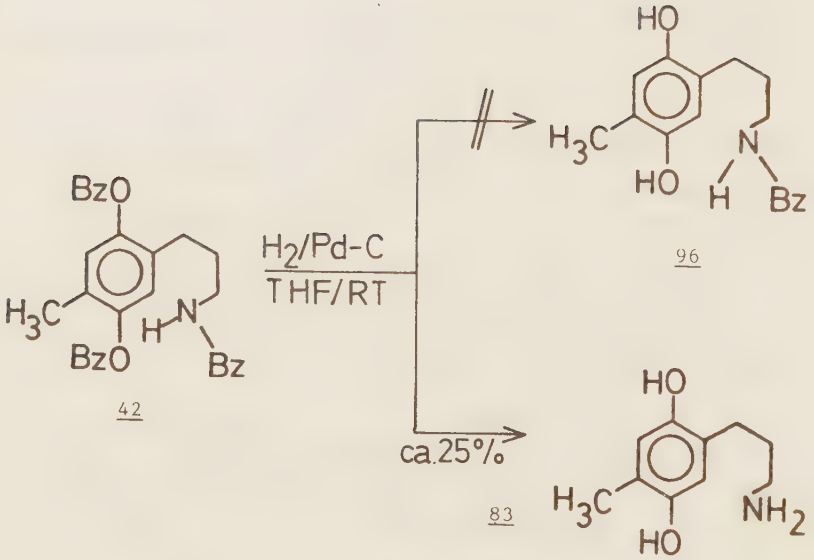
stellen.

Sowohl das Hydrochinon 94 als auch das Acetat 95 sind thermisch sehr instabile Verbindungen, die sich oberhalb ihres Schmelzpunktes schlagartig zersetzen.

Die Luftempfindlichkeit des Hydrochinons 94 ist sowohl in Lösung als auch als Feststoff sehr gering. Im Gegensatz zu den sterisch gehinderten Hydrochinonen 81a und 81b ist das Hydrochinon 94 in organischen Lösungsmitteln wie Tetrahydrofuran oder Aceton wesentlich besser löslich.

### 1.3.5.4. Katalytische Hydrierung der N-Benzyl-(2,5-dibenzyloxy-4-methyl-phenyl)-ethyl- und -propylamine (42), (59a) und (59b)

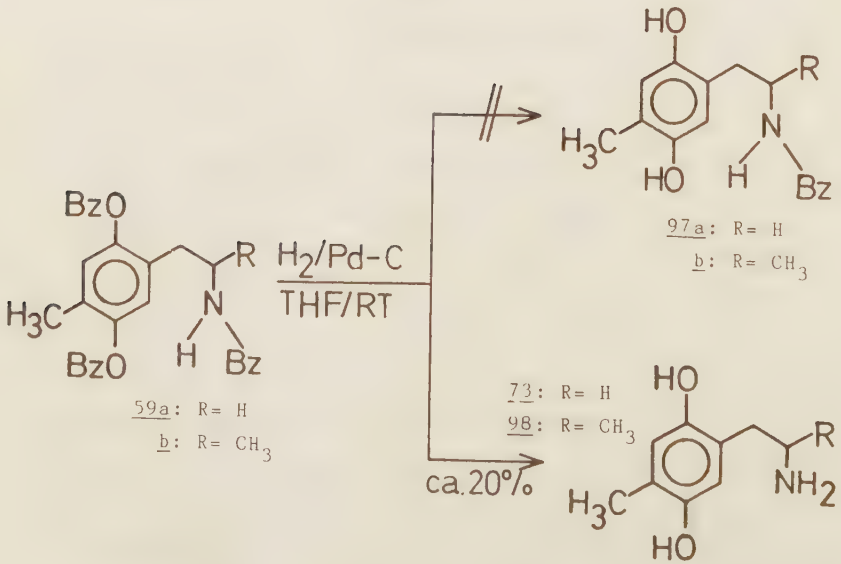
Durch katalytische Hydrierung der sterisch gehinderten N-Benzyl-(2,5-dibenzyloxy-4-methyl-phenyl)-ethyl- und -propylamine 42, 59a und 59b wollte ich die entsprechenden sterisch gehinderten Hydrochinone 96, 97a und 97b erhalten. Um eine Abspaltung der N-Benzyl-Gruppe zu verhindern, habe habe ich die Lösungen der Dibenzylether in Tetrahydrofuran bei Normaldruck und Raumtemperatur katalytisch hydriert. Nach einwöchiger Hydrierung konnte ich sowohl bei dem Propylamin 42 als auch bei den Ethylaminderivaten 59a und 59b feststellen, daß sich als Hauptprodukte jeweils die entsprechenden Hydrochinone 83, 73[4) 5)] und 98[35)] in schlechten Ausbeuten gebildet hatten; als Nebenprodukte fielen bei der Reaktion noch partiell hydrierte Produkte an, die nicht weiter charakterisiert wurden. Somit stellt diese Methode




42

96

83




59a: R= H
b: R= $CH_3$

97a: R= H
b: R= $CH_3$

73: R= H
98: R= $CH_3$

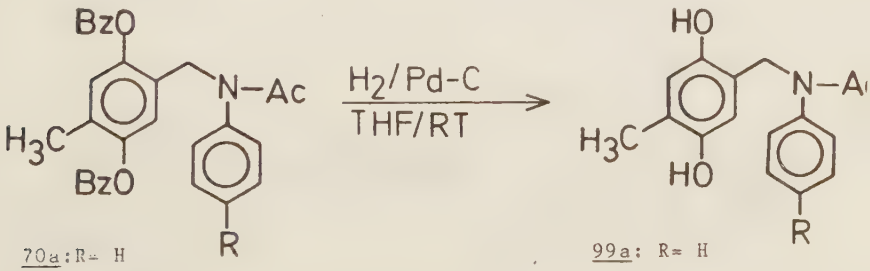
weder eine ideale Synthese der Hydrochinone 83, 73 und 98[35] noch der N-Benzyl-hydrochinon-Derivate 96, 97a und 97b dar.

### 1.3.5.5. Darstellung der N-Acetyl-(2,5-dihydroxy-4-methyl-phenyl)-alkylamine

Durch katalytische Hydrierung der N-Acetyl-(2,5-dibenzyl-oxy-4-methyl-phenyl)-alkylamine wollte ich die entsprechenden N-Acetyl-hydrochinon-Derivate erhalten. Bei einer späteren Oxidation sollten diese stabile Chinonderivate bilden.

#### 1.3.5.5.1. Darstellung der N-Acetyl-(2,5-dihydroxy-4-methyl-phenyl)-methylamine (99a-c)

Die Hydrierung der N-Acetyl-(2,5-dibenzyloxy-4-methyl-phenyl)-methylamine 70a-c in Tetrahydrofuran bei Normaldruck (2 Tage) ergab in guten Ausbeuten die N-Acetyl-(2,5-dihydroxy-4-methyl-phenyl)-methylamine 99a-c:



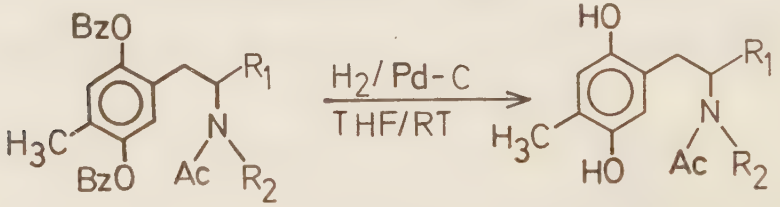

70a: R= H
b: R= $CH_3$
c: R= $OCH_3$

99a: R= H
b: R= $CH_3$
c: R= $OCH_3$

Diese Hydrochinonderivate kristallisieren als weiße Feststoffe aus, die nicht mehr luftempfindlich sind und somit nicht unter Inertgas hergestellt und aufbewahrt werden müssen.

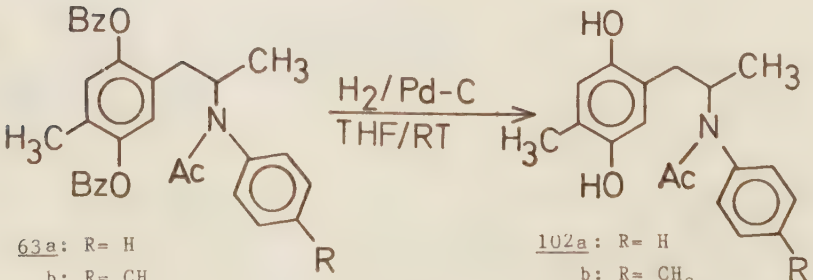
1.3.5.5.2. Darstellung der N-Acetyl-2-(2,5-dihydroxy-4-methyl-phenyl)-ethylamine

Die N-Acetyl-2-(2,5-dibenzyloxy-4-methyl-phenyl)-ethylaminderivate 53, 58a, 63a-c, 66a und 66b lieferten nach der katalytischen Hydrierung die entsprechenden Hydrochinonderivate 100, 101a, 102a-c, 103a und 103b:



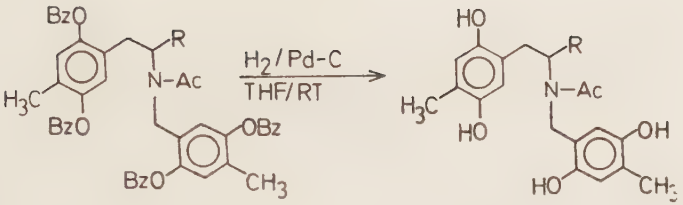

53 : $R_1$= H, $R_2$= Ac
58a: $R_1$= H, $R_2$= $CH_3$
b: $R_1$= $CH_3$, $R_2$= $CH_3$

100 : $R_1$= H, $R_2$= Ac
101a: $R_1$= H, $R_2$= $CH_3$
b: $R_1$= $CH_3$, $R_2$=$CH_3$




63a: R= H
b: R= $CH_3$
c: R= $OCH_3$

102a: R= H
b: R= $CH_3$
c: $OCH_3$



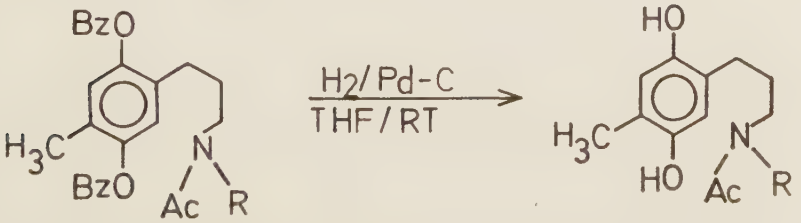

66a: R= H
b: R= $CH_3$

103a: R= H
b: R= $CH_3$

Analog setzte bereits Henze[35] den N-Acetyl-dibenzylether 58b um und erhielt das Hydrochinon 101b.
Die o.g. Hydrochinone kristallisieren ebenfalls als weiße Feststoffe aus und sind nicht luftempfindlich.

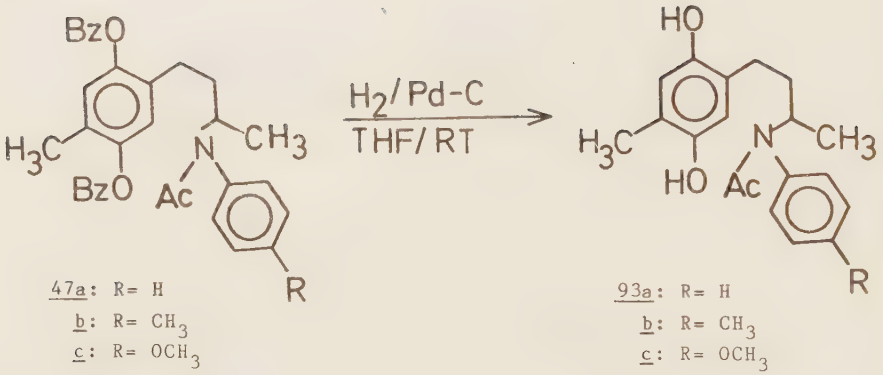
1.3.5.5.3. Darstellung der N-Acetyl-3-(2,5-dihydroxy-4-methyl-phenyl)-propylamine

Bei der Hydrierung der N-Acetyl-3-(2,5-dibenzyloxy-4-methyl-phenyl)-propylamine 35a, 41, 47a-c und 50 entstanden die stabilen N-Acetyl-hydrochinonderivate 104a/b, 93a-c und 105:



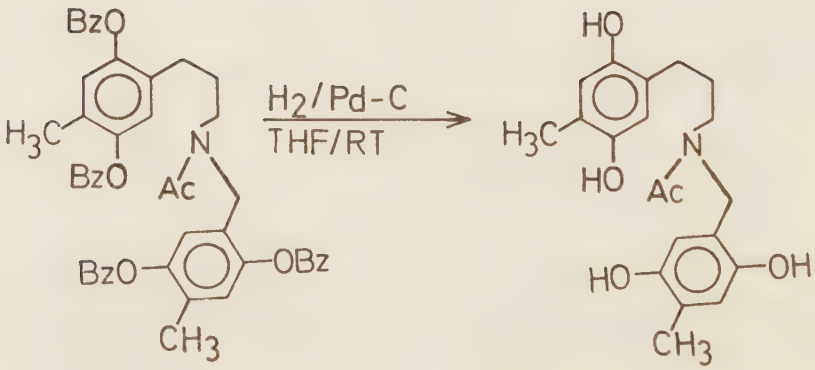

35a: R= Ac
41 : R= $CH_3$

104a: R= Ac
b: R= $CH_3$




47a: R= H
b: R= $CH_3$
c: R= $OCH_3$

93a: R= H
b: R= $CH_3$
c: R= $OCH_3$



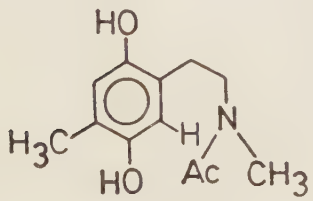

50 105

Die Verbindungen 93b und 93c konnte ich - wie bereits beschrieben - durch Umsetzung der Hydrochinone 91b und 91c mit Acetanhydrid bei Raumtemperatur ebenfalls in guten Ausbeuten erhalten.

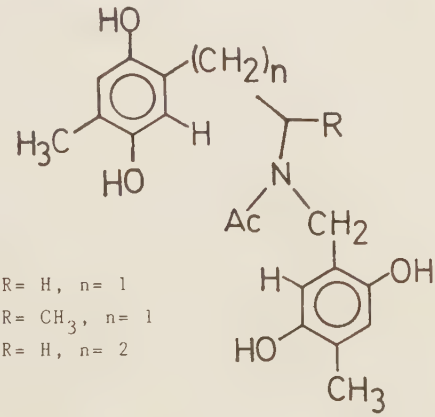
Alle N-Acetyl-3-(2,5-dihydroxy-4-methyl-phenyl)-propylaminderivate kristallisierten als weiße Feststoffe aus und waren nicht luftempfindlich.

1.3.5.6. $^1$H-NMR-spektroskopische Untersuchungen der (2,5-Dihydroxy-4-methyl-phenyl)-alkylamine und deren Acetate

Die $^1$H-NMR-spektroskopischen Untersuchungen der (2,5-Dihydroxy-4-methyl-phenyl)-alkylamine zeigen mit Ausnahme der extrem sterisch gehinderten Hydrochinonderivate 81a, 81b und 94 keine Besonderheiten im Protonenspektrum.
Letztere zeigen (s.1.3.4.4.) die üblichen rotameren Formen und daraus resultierend das mehrfache Auftreten einiger Signalgruppen.
Interessant war wiederum das Auftreten rotamerer Formen bei den N-Acetaten. Hierbei zeigen nur die Verbindungen mit zwei verschiedenen Substituenten am Stickstoff für einzelne Gruppen mehrere Signale.

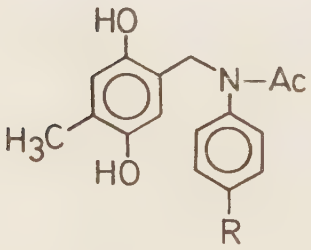



101a

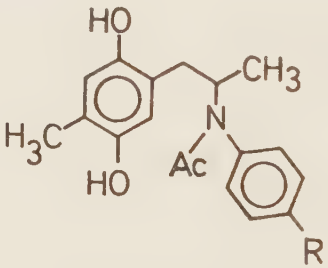



103a: R= H, n= 1
b: R= $CH_3$, n= 1
105 : R= H, n= 2

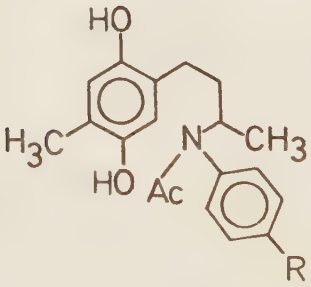
Im Gegensatz zu diesen Verbindungen zeigen die N-Acetate 93a-c, 99a-c und 102a-c nicht das Auftreten rotamerer Formen.




99a: R= H
b: R= $CH_3$
c: R= $OCH_3$




102a: R= H
b: R= $CH_3$
c: R= $OCH_3$

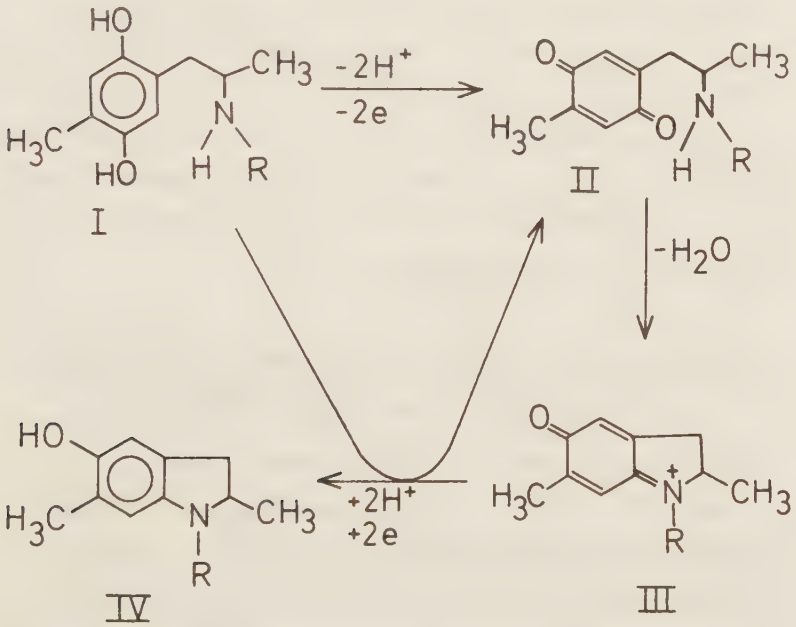



93a: R= H
b: R= $CH_3$
c: R= $OCH_3$

## 1.4. Versuche zur Cyclisierung der Hydrochinone

### 1.4.1. Umsetzung der Hydrochinone mit katalytischen Mengen DDQ

Schon Kuckländer und Henze[35] beobachteten, daß 2,5-Dihydroxyphenylethylaminderivate in Anwesenheit von katalytischen Mengen DDQ als Oxidationsmittel die entsprechenden 5-Hydroxy-Indoline bilden. Bei dieser Reaktion haben sie eine reaktive Chinon- bzw. Chinoniminzwischenstufe postuliert:



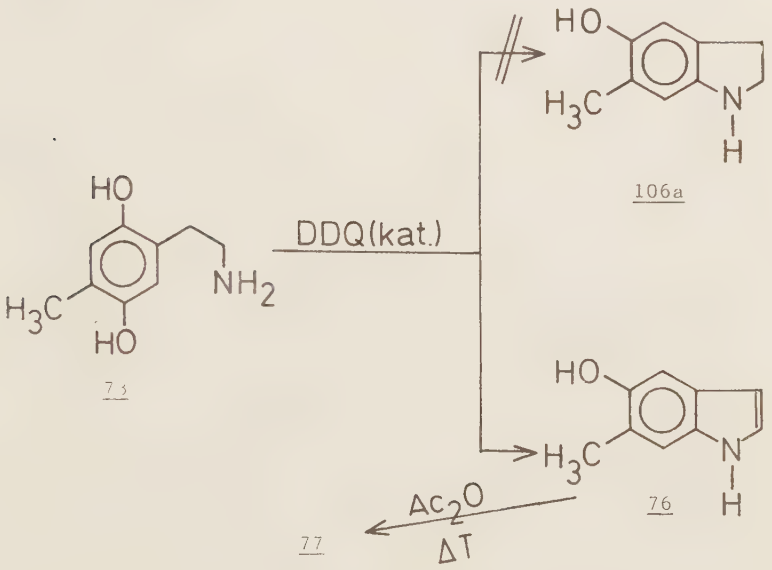
Bei dieser Reaktion wird das Hydrochinon zuerst partiell zum Chinon II oxidiert. Unter Wasserabspaltung bildet sich in einer Gleichgewichtsreaktion das Chinonimin III, das wiederum mit weiterem Hydrochinon I unter Aufnahme von zwei Protonen und gleichzeitiger Oxidation des Hydrochinons zum Chinon II reagiert. Als Endprodukt entsteht das 5-Hydroxyindolin IV.

Analog versuchte ich durch katalytische Oxidation mit DDQ aus den synthetisierten Hydrochinonen die entsprechenden 5-Hydroxyindoline herzustellen bzw. die Chinon- bzw. die Chinoniminzwischenstufen zu isolieren; dieses sollte durch die teilweise sehr sperrigen Substituenten am Stickstoff ermöglicht werden.
Die Oxidation der Hydrochinone mit katalytischen Mengen DDQ habe ich unter Edelgasatmosphäre (Argon) durchgeführt, damit eine weitere Oxidation durch Luftsauerstoff verhindert wird. Als Lösungsmittel wählte ich Aceton p.A..

### 1.4.1.1. Oxidation der 2-(2,5-Dihydroxy-4-methyl-phenyl)-ethylamine mit katalytischen Mengen DDQ

Schon bei der Darstellung der Hydrochinone 73 und 74 habe ich festgestellt, daß diese Verbindungen sehr oxidationsempfindlich sind und durch Anwesenheit geringer Mengen Luft weiterreagieren. Hierbei bildeten sich aus dem Hydrochinon 73 das 5-Hydroxyindol 76 und aus dem Hydrochinon 74 das 5-Hydroxyindolin 78 (s. 1.3.5.2.).
Auf gleiche Weise werden die Hydrochinone 73 und 74 auch durch katalytische Mengen DDQ oxidiert.

So erhielt ich durch Oxidation des Hydrochinons 73 nicht das gewünschte 5-Hydroxyindolin 106a, sondern ausschließlich das 5-Hydroxyindol 76, welches ich auch als O-Monoacetat 77 nachweisen konnte:

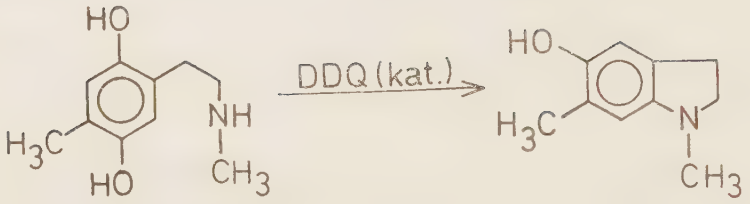



Diese Feststellung steht in Analogie zu Beobachtungen von Harley-Mason[53] und anderen[3)15)], die ebenfalls eine schnelle Weiterreaktion der Indolinderivate zu den entsprechenden Indolen nachweisen konnten.

Im Gegensatz hierzu konnte ich durch Oxidation des Hydrochinons 74 nicht das 5-Hydroxyindol 76b, sondern nur das 5-Hydroxyindolin 78 isolieren, das schon durch Oxidation mit geringen Mengen Luft entsteht.

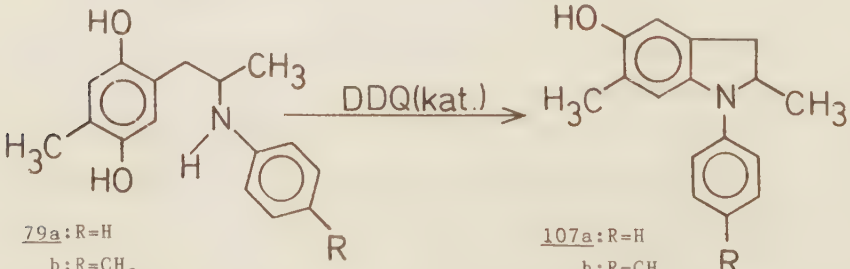
Läßt man das Indolin 78 längere Zeit an der Luft stehen, so reagiert dieses weiter und bildet schwarze, teerige Endpro-

dukte:




74 78

Durch Oxidation der Hydrochinone 79a-c mit katalytischen Mengen DDQ wollte ich nun feststellen, welche Endprodukte die Hydrochinone mit Phenyl-Substituenten am Stickstoff bilden. Die Reaktion lief wie folgt ab: Bei der Zugabe von geringen Mengen DDQ zu einer Lösung der Hydrochinone 79a-c in Aceton färbt sich die Lösung zuerst intensiv rot. Sobald man jedoch die Lösung schüttelt, verschwindet die Farbe und es bleibt eine hellbraune Lösung zurück. Engt man diese Lösung bei Raumtemperatur im Hochvakuum ein und begast die Reaktionsgefäße mit Argon, so können jeweils weiße, luftempfindliche Pulver isoliert werden, deren spektroskopische Daten das Entstehen der 5-Hydroxyindoline 107a-c bewiesen:

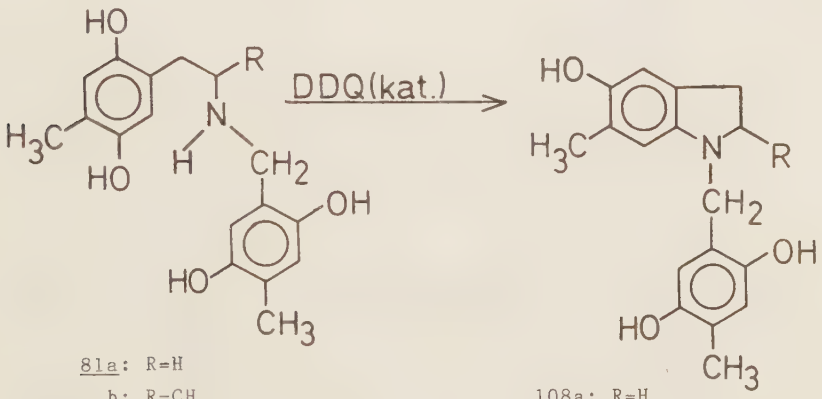



79a:R=H
b:R=$CH_3$
c:R=$OCH_3$

107a:R=H
b:R=$CH_3$
c:R=$OCH_3$

Das Versetzen der Hydrochinone 107a-c mit Acetanhydrid lieferte jedoch weder bei Raumtemperatur noch durch Erhitzen die erwarteten O-Monoacetate, sondern immer nur teerige Produkte, die nicht kristallisierbar waren und keine weitere Charakterisierung zuließen.

Auch die Umsetzung der Dihydrochinonderivate 81a und 81b mit katalytischen Mengen DDQ lieferte die 5-Hydroxyindoline 108a und 108b:




81a: R=H
b: R=$CH_3$

108a: R=H
b: R=$CH_3$

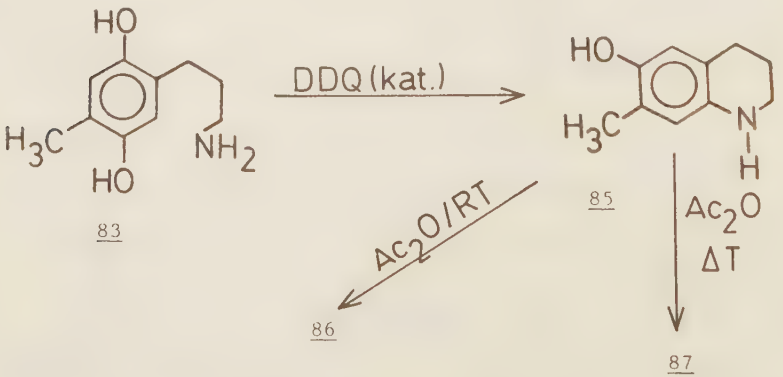
Auch diese Hydrochinone bilden durch Luftoxidation teerige Endprodukte.

### 1.4.1.2. Oxidation der 3-(2,5-Dihydroxy-4-methyl-phenyl)-propylamine mit katalytischen Mengen DDQ

In Analogie zu der 5-Hydroxy-Indolinsynthese wollte ich nun feststellen, ob durch Oxidation der 3-(2,5-Dihydroxy-4-methyl-phenyl)-propylaminderivate mit katalytischen Mengen DDQ durch

die zusätzliche Verlängerung der Alkylseitenkette die Chinon- bzw. Chinoniminzwischenstufen oder die den Indolinen entsprechenden 6-Hydroxy-1,2,3,4-Tetrahydrochinoline entstehen. So versetzte ich auch in diesen Fällen eine Lösung der Hydrochinone in Aceton mit geringen DDQ-Mengen. Es trat primär ebenfalls eine intensive Rotfärbung der Lösung ein, die beim Schütteln der Lösung verschwand. Beim Einengen der nun braunen Lösung und anschließendem vorsichtigem Aufarbeiten des Rückstandes erhält man tatsächlich die 6-Hydroxy-1,2,3,4-tetrahydrochinolinderivate.

So entsteht aus Hydrochinon 83 - wie schon durch Luftoxidation - das 6-Hydroxy-7-methyl-1,2,3,4-tetrahydrochinolin 85, das ich durch die spektroskopischen Daten und durch das N-Monoacetat 86 bzw. N,O-Diacetat 87 charakterisieren konnte:

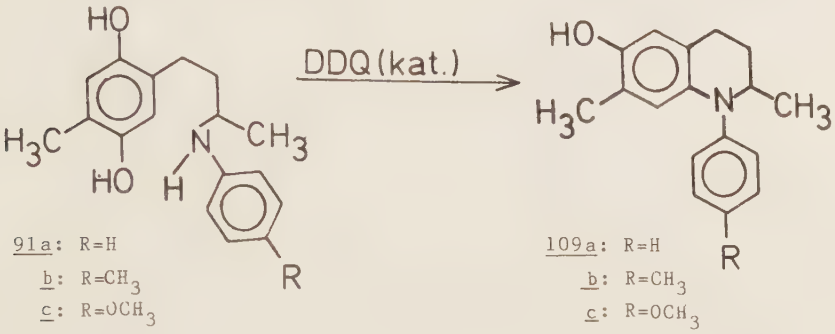



83 85 86 87

Da ich das Hydrochinon 88, das durch Hydrierung des Dibenzylethers 40 entstehen sollte, nicht isolieren konnte, sondern direkt das 6-Hydroxy-7-methyl-1,2,3,4-tetrahydrochinolin 89 erhielt, haben sich bei dieser Verbindung weitere Oxidations-

versuche erübrigt.

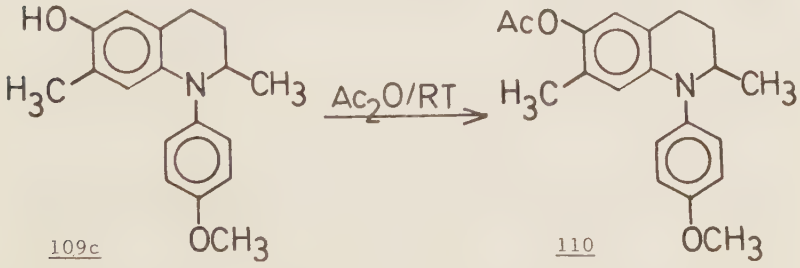
Die Oxidation der Hydrochinone 91a-c mit katalytischen Mengen DDQ lieferte ebenfalls die entsprechenden 6-Hydroxy-2,7-dimethyl-1-aryl-1,2,3,4-tetrahydrochinoline 109a-c:




91a: R=H
b: R=$CH_3$
c: R=$OCH_3$

109a: R=H
b: R=$CH_3$
c: R=$OCH_3$

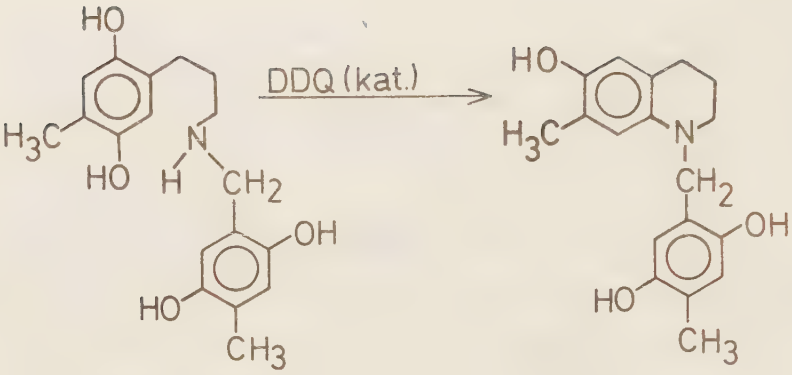
Die Acetylierung der Verbindungen 109a-c ergab nur bei Substanz 109c das gewünschte N-Monoacetat 110, während die Umset-




109c 110

zung der Verbindungen 109a und 109b mit Acetanhydrid immer nur nicht kristallisierbare, ölige Produkte lieferte.

Auch das Dihydrochinon 94 habe ich mit katalytischen Mengen DDQ umgesetzt und das entsprechende 6-Hydroxy-1,2,3,4-tetrahydrochinolin 111 erhalten:




94 111

Diese Verbindung ist ebenfalls luftempfindlich und muß entsprechend vorsichtig aufgearbeitet werden.

1.4.1.3. Oxidation der (2,5-Dihydroxy-4-methyl-phenyl)-methylamine mit katalytischen Mengen DDQ

In analoger Weise setzte ich auch die (2,5-Dihydroxy-4-methyl-phenyl)-methylaminderivate mit katalytischen Mengen DDQ in Aceton um. Nach dem Aufarbeiten der Reaktionsgemische konnte ich jedoch jeweils nur die Ausgangsverbindungen zurückgewinnen.

1.4.1.4. Spektroskopische Untersuchungen der 5-Hydroxy-indoline und der 6-Hydroxy-1,2,3,4-tetrahydro-chinoline

Im IR-Spektrum zeigen sowohl die 5-Hydroxyindoline und 6-Hydroxy-1,2,3,4-tetrahydrochinoline als auch das Indol 76

eine meist breite OH-Bande von mittlerer bis starker Intensität bei 3500-3000 $cm^{-1}$. Trotz dieser breiten Banden kann man jedoch bei dem Indol 76 und dem Tetrahydrochinolin 85 noch das Auftreten einer relativ scharfen, starken N-H-Schwingungsbande bei einer Wellenzahl von 3400 bis 3380 beobachten.
Im 5-Acetyloxy-indol 77 verschwindet die breite O-H-Bande während sich die Lage der N-H-Bande um 100 $cm^{-1}$ zu einer Wellenzahl von 3480 $cm^{-1}$ verschiebt. Das zusätzliche Auftreten einer intensiven Bande für die C=O-Valenzschwingung bei 1740 $cm^{-1}$ zeigt eindeutig, daß bei der Acetylierung des Indols 76 das O-Acetat und nicht das ebenfalls mögliche N-Acetat entstanden ist.

Im Massenspektrum zeigen die 5-Hydroxy-indole, die 6-Hydroxy-1,2,3,4-tetrahydrochinoline und das 5-Hydroxy-indol 76 das gleiche Abbaumuster. Zuerst werden die einzelnen Methylgruppen und die Substituenten am Stickstoff abgespalten und anschließend wird das Ringsystem langsam abgebaut.

Im $^1$H-NMR-Spektrum zeigen die o.g. Verbindungen ein meist breites Signal für die O-H-Protonen und für die N-H-Protonen. Die Lage dieser Signale sind von Verbindung zu Verbindung unterschiedlich. Diese Protonen lassen sich mit $D_2O$ austauschen.
Die Indole 76 und 77 zeigen für die Protonen in 2- bzw. 3-Position ein AB-System, das jedoch von den Aromatenprotonen teilweise überdeckt wird und deshalb nicht eindeutig identifizierbar ist.
Die Indoline 107a-c zeigen für die beiden Protonen in 3-Posi-

tion ein meist deutlich erkennbares ABX-Spektrum, während das Proton in 2-Position als nicht charakterisierbares Multiplett auftritt.

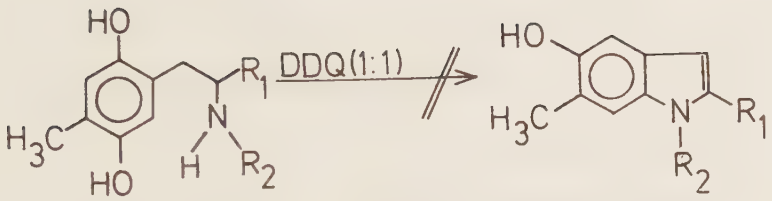
Das ABX-Spektrum kommt durch eine geminale Kopplung der beiden Protonen in 3-Position untereinander unter Bildung zweier Dubletts zustande; diese werden wiederum durch eine vicinale Kopplung mit dem Proton in 2-Position jeweils in zwei Dubletts aufgespalten.

Die Tetrahydrochinoline zeigen im Gegensatz hierzu für die aliphatische Seitenkette die Protonensignale immer als komplexe Multipletts, die je nach Lage (N-$\underline{CH_2}$-, -$CH_2$-$\underline{CH_2}$-$CH_2$-, Ar-$\underline{CH_2}$-) der Methylengruppen unterschiedlich weit tieffeldverschoben sind (-$CH_2$-$\underline{CH_2}$-$CH_2$- < Ar-$\underline{CH_2}$-$CH_2$- < -$CH_2$-$\underline{CH_2}$-N).

Ausnahmen bilden nur die acetylierten Tetrahydrochinoline 86 und 87; sie zeigen für die Methylenprotonen in 4-Position jeweils eindeutige Tripletts (J= 7 Hz).

### 1.4.2. Oxidation der Hydrochinone mit stöchiometrischen Mengen DDQ

Durch Umsetzung der 2-(2,5-Dihydroxy-4-methyl-phenyl)-ethylamine 74, 79a-c, 81a und 81b sowie der 3-(2,5-Dihydroxy-4-methyl-phenyl)-propylamine 83, 91a-c und 94 mit stöchiometrischen Mengen DDQ in Aceton wollte ich nun auf direktem Wege die 5-Hydroxy-indole 112a-f bzw. die 6-Hydroxy-dihydrochinoline 113a-d erhalten. Ich erhielt jedoch immer schwarze, häufig teerige Produkte, aus denen ich keine kristallinen Substanzen isolieren konnte:




74 : $R_1$= H, $R_2$= $CH_3$

79a: $R_1$= $CH_3$, $R_2$=Ph

b: $R_1$= $CH_3$, $R_2$=Ph-$CH_3$(p)

c: $R_1$= $CH_3$,$R_2$=Ph-$OCH_3$(p)

81a: $R_1$= H,$R_2$=-$CH_2$-Ar

b: $R_1$= $CH_3$,$R_2$=-$CH_2$-Ar

112a: $R_1$= H, $R_2$= $CH_3$

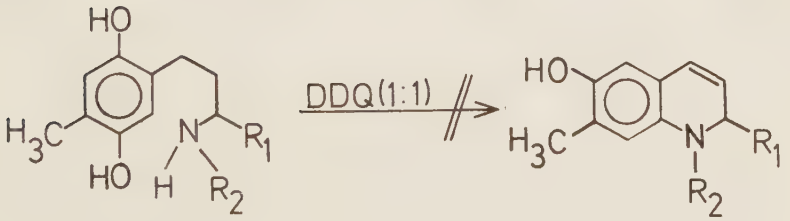
b: $R_1$= $CH_3$,$R_2$=Ph

c: $R_1$= $CH_3$,$R_2$=Ph-$CH_3$(p)

d: $R_1$=$CH_3$,$R_2$=Ph-$OCH_3$(p)

e: $R_1$= H,$R_2$=-$CH_2$-Ar

f: $R_1$=$CH_3$,$R_2$=-$CH_2$-Ar




83 : $R_1$=H,$R_2$= H

91a: $R_1$=$CH_3$,$R_2$=Ph

b: $R_1$=$CH_3$,$R_2$=Ph-$CH_3$(p)

c: $R_1$=$CH_3$,$R_2$=Ph-$OCH_3$(p)

94 : $R_1$=H,$R_2$=-$CH_2$-Ar

113a: $R_1$=H,$R_2$=H

b: $R_1$=$CH_3$,$R_2$=Ph

c: $R_1$=$CH_3$,$R_2$=Ph-$CH_3$(p)

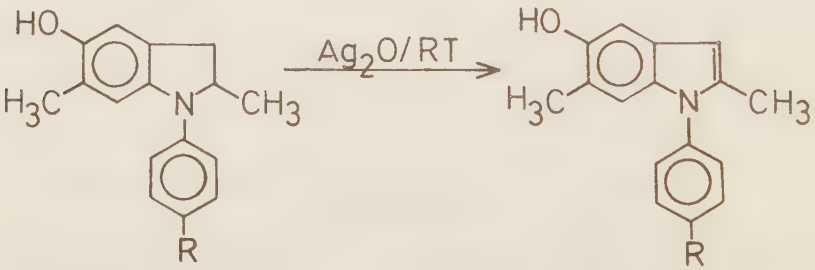
d: $R_1$=$CH_3$,$R_2$=Ph-$OCH_3$(p)

e: $R_1$=H,$R_2$=-$CH_2$-Ar

Nur die Umsetzung des Hydrochinons 73 mit stöchiometrischen Mengen DDQ lieferte, wie schon bei der Oxidation mit katalytischen Mengen DDQ allerdings in sehr geringen Mengen (ca. 10%) das Indol 76. Als Hauptprodukt fiel wiederum ein schwarzer öliger Rückstand an.

### 1.4.3. Umsetzung der 5-Hydroxy-indoline mit $Ag_2O$

Als weiteren Versuch zur Darstellung der 5-Hydroxy-indole 112 habe ich die Indoline 107a-c mit einem Überschuß an Silber-I-oxid in Aceton behandelt. Hierbei konnte ich nach der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches die 5-Hydroxy-indole 112b-d isolieren:




107a: R=H
b: R=$CH_3$
c: R=$OCH_3$

112b: R=H
c: R=$CH_3$
d: R=$OCH_3$

Die Ausbeuten bei diesen Reaktionen waren jedoch sehr gering. Die Reaktion des Indolins 78 lieferte nicht das gewünschte Indolderivat, sondern nur teerige Produkte.

### 1.4.4. Umsetzung der Tetrahydrochinoline mit $Ag_2O$

Die Umsetzung aller synthetisierten Tetrahydrochinoline mit

Silber-I-oxid lieferte ebenfalls keine isolierbaren, kristallisierbare Verbindungen. Dabei ist der Reaktionsverlauf unabhängig von der eingesetzten Menge $Ag_2O$.

## 1.5. Darstellung der 2-(Aminoalkyl)-chinonderivate durch Oxidation der Hydrochinone mit stöchiometrischen Mengen Silber-I-oxid

Nachdem ich festgestellt hatte, daß ich mit DDQ als Oxidationsmittel nicht die gewünschten Chinon- bzw. Chinoniminzwischenstufen isolieren konnte, wechselte ich nun das Oxidationsmittel. Anstelle des Chinons DDQ nahm ich jetzt das Silber-I-oxid, $Ag_2O$.

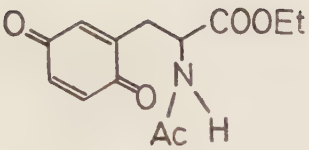
Da nun bei der Oxidation der Hydrochinone mit einer sekundären Aminfunktion, d.h. einer freien N-H-Gruppe, Moleküle entstehen sollten, die aufgrund des chinoiden Systems und der zusätzlichen freien N-H-Funktion äußerst reaktiv und luftempfindlich sind, versuchte ich zuerst, die stabileren N-Acetyl-Hydrochinone mit $Ag_2O$ zu oxidieren. Die hierbei entstehenden Chinone könnten bei der späteren Oxidation der luftempfindlichen Hydrochinone zusätzlich als Vergleichssubstanzen bei den spektroskopischen Untersuchungen dienen und wichtige Hinweise über den praktischen Verlauf der Oxidationsreaktionen mit $Ag_2O$ geben.

Ein Problem stellte die Wahl des Lösungsmittels dar. Einerseits sind die Hydrochinone in Lösungsmitteln wie Ether oder Chloroform fast unlöslich, andererseits zeigten Vorversuche, daß

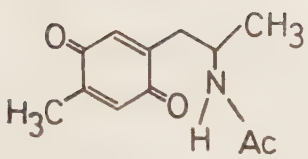
die Aminoalkylchinone mit sekundärer Aminfunktion in Lösungsmitteln wie Methanol und Pyridin, in denen die Hydrochinone gut löslich sind, sich kurz nach der Bildung zersetzen und eine braune Lösung bilden.
Im Gegensatz hierzu sind die N-Acetylchinone in protischen Lösungsmitteln unbegrenzt stabil und zeigen keine Weiterreaktion.
Führt man jedoch die Oxidation der luftempfindlichen Hydrochinone mit freier N-H-Funktion in Aceton p.A. oder in einem Gemisch aus Ether und Aceton (1:1) durch, so entsteht wie in protischen Lösungsmitteln eine Rotfärbung, die aber wesentlich länger bestehen bleibt und sich farblich nicht verändert.
Als Resultat dieser Vorversuche führte ich die Oxidationsversuche der Hydrochinone mit sekundärer Aminfunktion nur noch in Aceton bzw. dem beschriebenen Aceton/Ether -Gemisch durch, während ich die N-Acetyl-Hydrochinone in Methanol oxidierte.

### 1.5.1. Oxidation der N-Acetylhydrochinone mit Silber-I-oxid

In der Literatur sind bis heute nur wenige Veröffentlichungen erschienen, in denen sich die Autoren mit 2-(N-Acetyl-aminoalkyl)-chinonderivaten befaßt haben. So beschreiben Martynov et al.[54] Benzochinonderivate des Typs I , die jeweils als gelbe Kristalle isoliert werden konnten. N. Castagnoli Jr. und A.T. Shulgin[55] stellten Verbindungen des Typs II her und erhielten ebenfalls gelbe Kristalle;




I



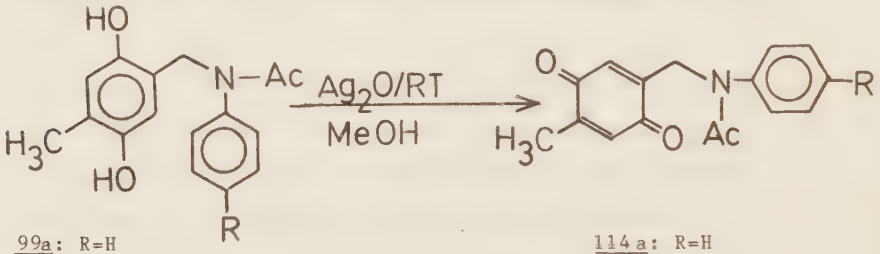

II

Als Ausgangsverbindungen für meine Oxidationsversuche stand mir die große Anzahl der zuvor beschriebenen N-Acetylhydrochinone zu Verfügung. Diese variierten wie gewünscht in der Substitution am Stickstoffatom und in der Länge der Alkylseitenkette.

Die Oxidationen führte ich mit einem leichten Überschuß an Silberoxid in Methanol bei Raumtemperatur durch. Es entstehen direkt nach der Zugabe des Silberoxids jeweils gelbe Lösungen. Durch Abfritten des entstandenen elementaren Silbers und anschließendes Abdestillieren des Lösungsmittels erhielt ich gelbe Öle. Durch Extrahieren mit heißem Petrolether 140 und anschließendes Abkühlen der Lösung erhielt ich gelb bis orangefarbene Kristalle, die weder luft- noch temperaturempfindlich sind.

1.5.1.1. Darstellung der 2-(N-Acetyl-aminomethyl)-5-methyl-1,4-benzochinone

Durch Oxidation der N-Acetyl-(2,5-dihydroxy-4-methyl-phenyl)-methylamine 99a-c mit $Ag_2O$ bei Raumtemperatur in Methanol konnte ich die entsprechenden Benzochinone 114a-c erhalten:




99a: R=H
b: R=$CH_3$
c: R=$OCH_3$

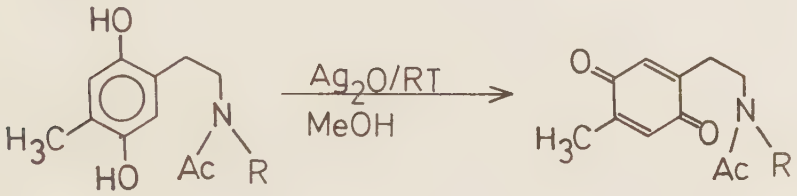
114a: R=H
b: R=$CH_3$
c: R=$OCH_3$

Die Verbindungen 114b und 114c kristallisieren als lange, orangefarbene Nadeln aus, während Verbindung 114a gelbe Kristalle unterschiedlicher Struktur liefert.
Die Substanzen sind nicht luftempfindlich, dunkeln allerdings bei Tageslicht nach einigen Tagen etwas nach. Deshalb müssen diese Substanzen unter Lichtausschluß aufbewahrt werden.
Die Ausbeuten liegen bei dieser Reaktion immer über 80% d.Th.
Alle Substanzen habe ich durch Elementaranalyse, Massenspektrometrie, IR-, UV-, $^1$H-NMR- und $^{13}$C-NMR-Spektroskopie nachweisen können.

1.5.1.2. Darstellung der 2-[2-(N-Acetyl)-aminoethyl]-5-methyl-1,4-benzochinone

Für die Oxidation der N-Acetyl-2-(2,5-dihydroxy-4-methyl-phenyl)-

ethylamine benutzte ich die Verbindungen 100, 101a und 102a-c. So konnte ich durch Oxidation mit $Ag_2O$ aus den Hydrochinonen 100 und 101a die entsprechenden Benzochinone 115a und 115b isolieren:

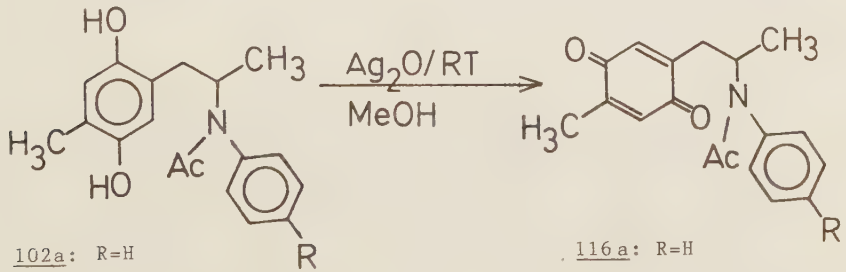



100 : R=Ac
101a: R=$CH_3$

115a: R=Ac
b: R=$CH_3$

Auch diese Produkte entstehen in Ausbeuten von ca. 80% d.Th. und bilden ebenfalls gelbe Kristalle.

Die Oxidation der Hydrochinone 102a-c mit Silber-I-oxid in Methanol lieferte die gewünschten Chinone 116a-c mit einem aromatischen Substituenten am Stickstoff ebenfalls in sehr guten Ausbeuten:




102a: R=H
b: R=$CH_3$
c: R=$OCH_3$

116a: R=H
b: R=$CH_3$
c: R=$OCH_3$

Die Verbindungen 116a und 116c kristallisieren als gelbe

Kristallknollen, während das Chinon 116b in Form langer, gelber Nadeln aus Petrolether auskristallisiert.

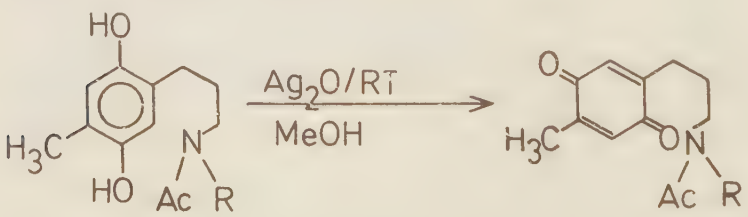
Die 2-(N-Acetyl-aminoethyl)-5-methyl-1,4-benzochinone stellen wenig luft- und temperaturempfindliche Substanzen dar, die aber wie die Verbindungen 114a-c bei längerem Stehen am Tageslicht farblich nachdunkeln.

Die Substanzen 115a,115b und 116a-c habe ich durch Elementaranalyse, Massenspektrometrie, IR-, UV- und $^{1}$H-NMR-Spektroskopie charakterisiert. Zusätzlich habe ich die Verbindungen 116a-c $^{13}$C-NMR-spektroskopisch vermessen lassen.

### 1.5.1.3. Darstellung der 2-[3-(N-Acetyl)-aminopropyl]-5-methyl-1,4-benzochinone

Zur Darstellung der Chinone mit einer N-Acetyl-aminopropylseitenkette verwendete ich die Hydrochinone 104a, 104b und 93a-c.

Die Hydrochinone 104a und 104b lassen sich durch Oxidation mit Silber-I-oxid problemlos in die entsprechenden , gelbgefärbten Chinone 117a und 117b überführen:

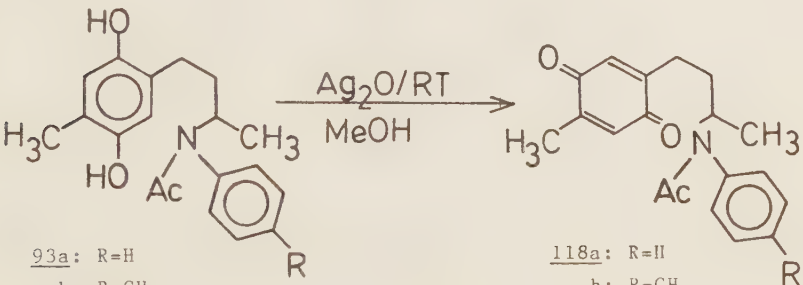



104 a: R=Ac
b: R=$CH_3$

117a: R=Ac
b: R=$CH_3$

Die Ausbeuten bei diesen Reaktionen lagen bei 70% d.Th. und waren damit nicht ganz so gut wie bei den bisher synthetisierten Verbindungen.

Während bei der Oxidation der Verbindungen 93a und 93b mit $Ag_2O$ in ca. 80%iger Ausbeute die Chinone 118a und 118b als gelbe kristalline Substanzen entstanden sind, lieferte die Oxidation der Verbindung 93c immer nur gelbe Öle, die aus mehreren Komponenten bestanden und sich bei der Bearbeitung zersetzten und eine weitere Charakterisierung unmöglich machten.



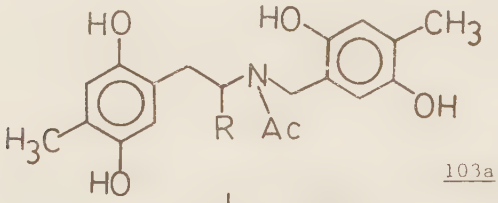

93a: R=H
b: R=$CH_3$
c: R=$OCH_3$

118a: R=H
b: R=$CH_3$
c: R=$OCH_3$ (nicht isolierbar)

Die Chinone 118a und 118b sind sehr luft- und temperaturbeständige Verbindungen die wegen der Lichtempfindlichkeit im Dunkeln aufbewahrt werden sollten.
Auch die Verbindungsklasse der 2-[3-(N-Acetyl)-aminopropyl]-5-methyl-1,4-benzochinone habe ich durch Elementaranalyse, Massenspektrometrie, IR-, UV- und $^1$H-NMR-Spektroskopie nachgewiesen. Zusätzlich habe ich die Verbindungen 118a und 118b durch $^{13}$C-NMR-Spektroskopie charakterisiert.

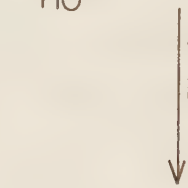
1.5.1.4. Oxidation der Hydrochinone (103a), (103b) und (105) mit Silber-I-oxid

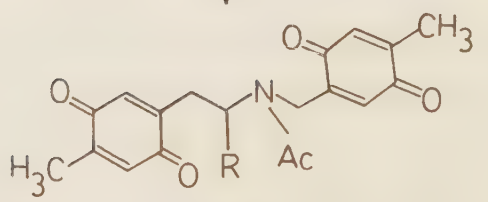
Die Hydrochinone 103a, 103b und 105, die neben der Acetylgruppe am Stickstoff auch noch den sehr sperrigen aromatischen Substituenten besitzen, konnte ich durch Umsetzung mit Silber-I-oxid in Methanol zu den entsprechenden Dichinonen 119a, 119b und 120 oxidieren:




103a: R = H

b: R = $CH_3$

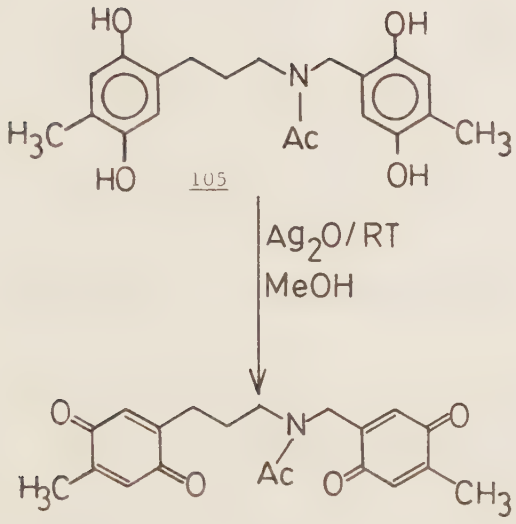



119a: R = H

b: R = $CH_3$

Die Dichinone 119a und 120 stellen hellgelbe, kristalline Verbindungen dar. Die Kristallisation der Verbindung 119b bereitete anfänglich Schwierigkeiten wegen des relativ niedrigen Schmelzpunktes (39-40°C), letztlich konnte ich die Substanz




120

jedoch als orangegelbe Kristalle isolieren, die bei längerem Stehen an der Luft zerfließen.
Die Dichinone habe ich durch Elementaranalyse, Massenspektrometrie, IR-, UV- und $^1$H-NMR-Spektroskopie charakterisiert.

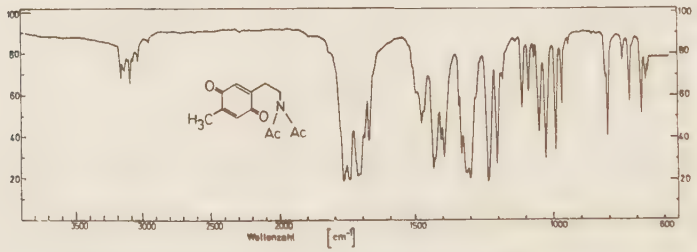
### 1.5.1.5. Spektroskopische Untersuchungen der 2-(N-Acetyl-aminoalkyl)-5-methyl-1,4-benzochinone

#### 1.5.1.5.1. IR-spektroskopische Untersuchungen

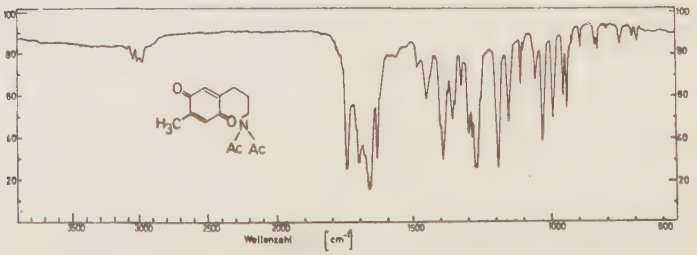
Neben den typischen aromatischen und aliphatischen C-H-Valenzschwingungen in dem Wellenzahlbereich von 3100-2800 $cm^{-1}$ und der C=C-Schwingungen bei 1600 und 1510 $cm^{-1}$ zeigen die IR-

Spektren der 2-(N-Acetyl-aminoalkyl)-5-methyl-1,4-benzochinone das Auftreten einer entweder breiten Bande mit Schultern oder mehrerer schmaler, jedoch sehr intensiver Banden in dem Wellenzahlenbereich von 1750-1620 $cm^{-1}$. Dies ist durch die Schwingungen der C=O-Funktionen des chinoiden Systems und die zusätzliche C=O-Funktion der Acetylgruppe zu erklären. Stellvertretend für alle 2-(N-Acetyl-aminoalkyl)-chinone habe ich in Abb. 2 die IR-Spektren der Chinone 114a, 115a und 117a dargestellt:

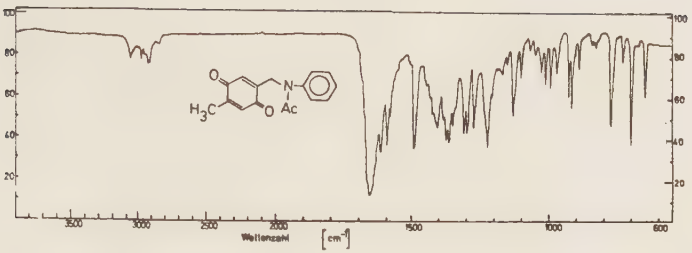
Abb. 2: IR-Spektren der 2-(N-Acetyl-aminoalkyl)-5-methyl-1,4-benzochinonderivate, aufgenommen mit KBr




a) 2-[2-(N,N-Diacetyl)-aminoethyl]-5-methyl-1,4-benzochinon, 115a




b) 2-[3-(N,N-Diacetyl)-aminopropyl]-5-methyl-1,4-benzochinon, 117a




c) 2-(N-Acetyl-N-phenyl-aminomethyl)-5-methyl-1,4-benzochinon, 114a

1.5.1.5.2. Massenspektrometrische Untersuchungen

Im Massenspektrum zeigen alle 2-(N-Acetyl-aminoalkyl)-chinone neben dem Molekülpeak $M^+$ zusätzlich das Auftreten eines $M^+$+2-Peaks. Dieses Verhalten ist darauf zurückzuführen, daß die Chinone unter den im Massenspektrometer herrschenden Bedingungen durch Aufnahme von zwei Protonen in die entsprechenden Hydrochinonderivate übergehen. Das Verhältnis der Peaks $M^+$: $M^+$+2 ist von Substanz zu Substanz verschieden; im allgemeinen zeigt jedoch der $M^+$+2-Peak die geringere Intensität. Auch die Dichinone 119a, 119b und 120 zeigen nur einen $M^+$+2- und einen $M^+$-Peak und nicht zusätzlich noch einen $M^+$+4-Peak. Hieraus geht hervor, daß die Chinone im Massenspektrometer intermediär ein Chinhydron bilden und nicht das entsprechende Dihydrochinonderivat.

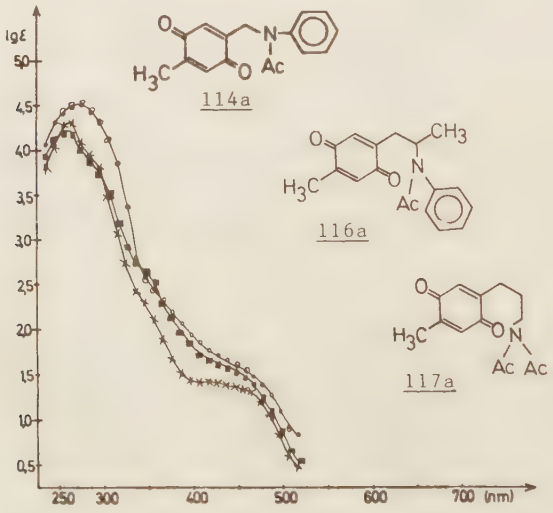
Der weitere massenspektrometrische Abbau der Chinone zeigt jedoch, daß alle Bruchstücke sich vom $M^+$-Peak herleiten lassen, und bestätigen so das Vorhandensein der Chinone und nicht der

Chinhydrone. Der erste Abbauschritt besteht in der Abspaltung der N-Acetyl-Gruppe ($M^+$ - 42). Danach wird in unsystematischer Reihenfolge die aliphatische Seitenkette und die Ar-$\underline{CH_3}$-Gruppe abgespalten und die aromatischen Ringsysteme zerlegt.

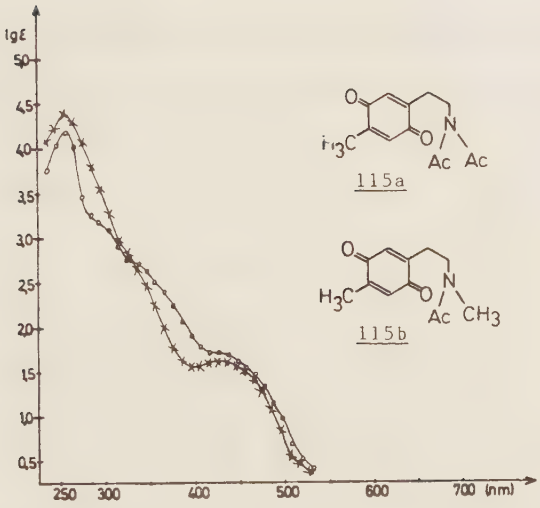
1.5.1.5.3. UV-spektroskopische Untersuchungen

Die N-Acetyl-(aminoalkyl)-chinone habe ich in Methanol (Uvasol) als Lösungsmittel UV-spektroskopisch untersucht. Dabei zeigen die gelbgefärbten Chinone die für 1,4-Benzochinone typischen Absorptionsmaxima von ca. 250 nm, 290 nm und 420 nm (Abb. 3):

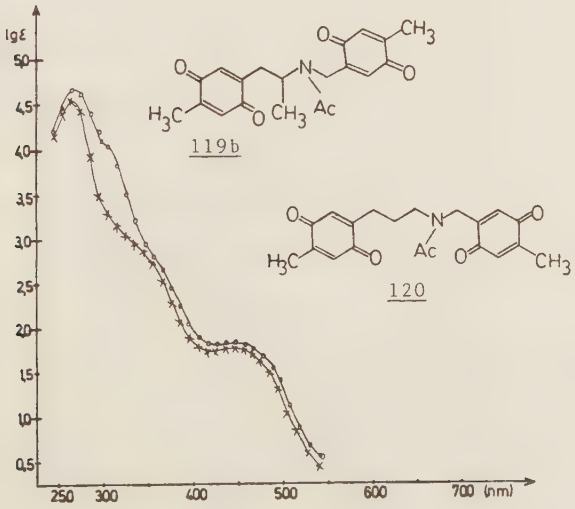
Abb. 3: UV-Spektren der 2-(N-Acetyl-aminoalkyl)-5-methyl-1,4-benzochinone




a) UV-Spektren der Verbindungen 114a (o), 116a (■) und 117a (x)




b) UV-Spektren der Verbindungen 115a (x) und 115b (o)




c) UV-Spektren der Dichinone 119b (o) und 120 (x)

Die genauen Werte der Absorptionsmaxima aller 2-(N-Acetyl-aminoalkyl)-5-methyl-1,4-benzochinone habe ich mit den entsprechenden lg ε-Werten in Tabelle 2 aufgeführt:

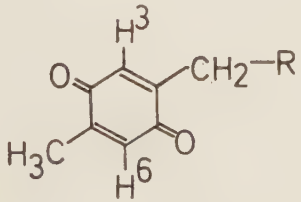
Tab. 2: Absorptionsmaxima und lg ε-Werte der 2-(N-Acetyl-aminoalkyl)-5-methyl-1,4-benzochinone

| Verbindung | λ (nm)<br>lg ε | | |
|---|---|---|---|
| | Max.$_1$ | Max.$_2$ | Max.$_3$ |
| 114a | 255<br>4,50 | 320<br>2,65 | 420<br>1,66 |
| 114b | 247<br>4,27 | 330<br>3,21 | 430<br>1,65 |
| 114c | 245<br>4,33 | 310<br>3,34 | 400<br>2,67 |
| 115a | 252<br>4,32 | 290<br>2,56 | 420<br>1,56 |
| 115b | 250<br>4,11 | 280<br>1,95 | 430<br>1,55 |
| 116a | 253<br>4,24 | 295<br>3,03 | 435<br>1,54 |
| 116b | 250<br>4,30 | 285<br>3,54 | 420<br>1,62 |
| 116c | 248<br>4,27 | 280<br>2,56 | 410<br>1,83 |
| 117a | 252<br>4,42 | 310<br>2,60 | 420<br>1,51 |
| 117b | 250<br>4,30 | 285<br>2,35 | 420<br>1,43 |
| 118a | 255<br>4,16 | 285<br>4,31 | 420<br>1,49 |
| 118b | 250<br>4,36 | 285<br>2,46 | 420<br>1,50 |
| 119a | 250<br>4,47 | 292<br>4,14 | 420<br>1,86 |
| 119b | 254<br>4,62 | 290<br>3,99 | 425<br>1,76 |
| 120 | 250<br>4,50 | 285<br>3,43 | 435<br>1,75 |

1.5.1.5.4. $^1$H-NMR-spektroskopische Untersuchungen

Die 2-(N-Acetyl-aminoalkyl)-chinon-Derivate zeigen im $^1$H-NMR-Spektrum die zu erwartenden Signale. Die Spektren wurden in $CDCl_3$ und TMS als Standard aufgenommen.

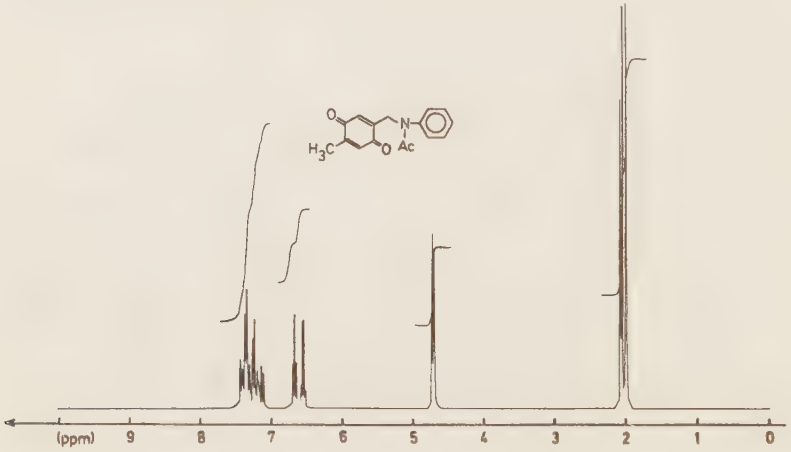
Erstaunlich ist, daß bei diesen Chinonen einige Signalgruppen Kopplungen mit anderen Signalen zeigen, die in allen bisher genannten Verbindungen nicht auftraten. So zeigen alle N-Acetyl-chinone mit aromatischen Substituenten (114a-c, 116a-c, 118a-c) und die Verbindungen 115a und 115b für die Ch-$\underline{CH_3}$-Gruppe ein Dublett, für das Proton $\underline{H}^3$ ein Triplett und für das Proton $\underline{H}^6$ ein Quartett. Die Methylengruppe Ch-$\underline{CH_2}$- der Seitenkette zeigt nur in den Verbindungen 114a-c das Auftreten eines Dubletts, während in den restlichen Substanzen mit längerer Alkylseitenkette aufgrund zusätzlicher Kopplungen mit benachbarten Alkylprotonen das Signal als Multiplett erscheint.



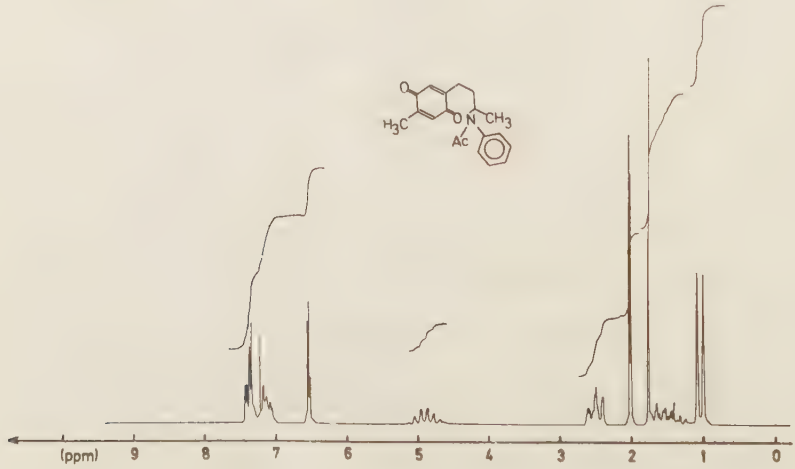

Es besteht also eine Kopplung zwischen dem Proton $\underline{H}^3$ und der Methylengruppe Ch-$\underline{CH_2}$-R,sowie zwischen dem Proton $\underline{H}^6$ und der Ch-$\underline{CH_3}$-Gruppe. Die Kopplungskonstanten sind wegen der großen Entfernungen der einzelnen Protonen voneinander (4 Bindungen) ziemlich klein. Sie betragen zwischen 1,4 und 1,9 Hz. Da die Protonen $\underline{H}^3$ und $\underline{H}^6$ meistens sehr nahe beieinander liegen, mußten die Spektren im Aromatenbereich teilweise ge-

spreizt werden, um das genaue Aufspaltungsmuster erkennen zu können. In Abb. 4 habe ich die $^1$H-NMR-Spektren der N-Acetyl-chinone 114a, 116a und 118a abgebildet:

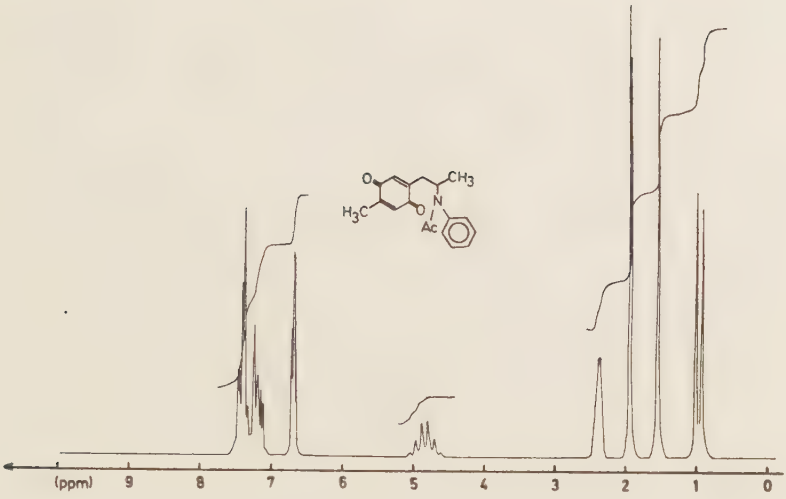
Abb. 4: $^1$H-NMR-Spektren der N-Acetyl-chinone




a) $^1$H-NMR-Spektrum der Verbindung 114a ($CDCl_3$, 80 MHz)




b) $^1$H-NMR-Spektrum der Verbindung 118a ($CDCl_3$, 80 MHz)




c) $^{1}$H-NMR-Spektrum der Verbindung 116a ($CDCl_3$, 80 MHz)

Bei allen drei Verbindungen ist die Aufspaltung der Methylgruppe am Chinonkern zum Dublett deutlich zu erkennen. Die Methylengruppe Ch-$CH_2$-R wird in Verbindung 114a zum Dublett bei 4,72 ppm aufgespalten, während bei den anderen Verbindungen nur Multipletts auftreten, die teilweise eine long-range-Kopplung vermuten lassen. Die Protonen $H^3$ und $H^6$ können nur in Verbindung 114a deutlich voneinander unterschieden werden und treten als Triplett (6,68 ppm) und als Quartett (6,55 ppm) auf. In den Verbindungen 116a und 118a liegen die Signale der beiden Protonen direkt übereinander und können nur durch Spreizung des Spektrums dargestellt werden.

Auch bei den Dichinonen 119a, 119b und 120 kann man eine

Feinaufspaltung beobachten. Sie ist jedoch wegen des doppelten Auftretens der einzelnen Signale und wegen des Auftretens rotamerer Formen (s. Hydrochinone) nicht eindeutig zu erkennen.

Keine Aufspaltung der Signale zeigen die Verbindungen 117a und 117b. Bei ihnen tritt sowohl die Ch-$\underline{CH}_3$-Gruppe als auch die Protonen $\underline{H}^3$ und $\underline{H}^6$ als Singulett auf, während die Methylengruppe Ch-$\underline{CH}_2$-R durch Kopplung mit benachbarten aliphatischen Protonen als Multiplett auftritt. In Tabelle 3 habe ich die chemische Verschiebung der einzelnen Protonen und deren Multiplizität aller N-Acetyl-chinon-Derivate abgebildet.

Tab. 3: Chemische Verschiebung der Protonen der N-Acetyl-chinon-Derivate im $^1$H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$, 80 MHz)

| Verbindung | Proton δ/ppm (Multiplizität) | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Ch-$\underline{CH}_3$ | Ch-$\underline{H}^3$ | Ch-$\underline{H}^6$ | Ch-$\underline{CH}_2$ | $\underline{CH}_3$CO | $\underline{CH}_3$-CH | $CH_3\underline{CH}$ | -$\underline{CH}_2$- |
| 114a | 2,03 d | 6,68 t | 6,55 q | 4,72 d | 1,96 s | --- | --- | --- |
| 114b | 2,03 d | 6,67 t | 6,55 q | 4,68 d | 1,94 s | --- | --- | --- |
| 114c | 2,03 d | 6,67 t | 6,56 q | 4,67 d | 1,93 s | --- | --- | --- |
| 115a | 2,05 d | 6,63 mc | | 2,60 mc | 2,44 s | --- | --- | 3,81 mc |
| 115b | 2,08 d | 6,61 t | 6,55 q | 2,65 mc | 2,03 s | --- | --- | 3,54 mc |
| 116a | 1,96 d | 6,75 mc | | 2,38 mc | 1,57 s | 0,99 d | 4,87 mc | --- |
| 116b | 2,04 d | 6,68 t | 6,62 q | 2,53 mc | 1,69 s | 1,07 d | 4,96 mc | --- |
| 116c | 2,04 d | 6,67 t | 6,62 q | 2,52 mc | 1,69 s | 1,07 d | 4,97 mc | --- |
| 117a | 2,03 s | 6,59 mc | | 2,45 mc | 2,40 s | --- | --- | 1,86 mc |
| 117b | 2,08 s | 6,55 mc | | 2,35 mc | 2,03 s | --- | --- | 1,80 mc |
| 118a | 2,01 d | 6,57 mc | | 2,50 mc | 1,75 s | 1,05 d | 4,95 mc | 1,65 mc |
| 118b | 2,05 d | 6,58 mc | | 2,51 mc | 1,78 s | 1,05 d | 4,93 mc | 1,68 mc |
| 119a | 2,03 d<br>2,08 d | 6,44 t<br>6,48 t | 6,61 q<br>6,65 q | 2,63 mc<br>4,33 d | 2,21 s | --- | --- | 3,48 mc |
| 119b | 2,04 s | 6,50 mc | | 2,52 mc<br>4,21 mc | 1,91 s | 1,15 d | 4,58 mc | |
| 120 | 2,05 d | 6,60 mc | | 2,31 mc<br>4,31 d | 2,15 mc | --- | | 1,64 mc |

1.5.1.5.5. $^{13}$C-NMR-spektroskopische Untersuchungen

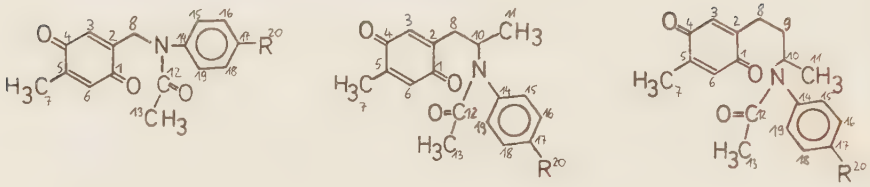
Zusätzlich zu den bisher erwähnten spektroskopischen Nachweisen habe ich die Verbindungen 114a-c, 116a-c, 118a und 118b wegen der guten Löslichkeit in $CDCl_3$ $^{13}$C-NMR-spektroskopisch vermessen. Die Messungen sind an einem 62 MHz Gerät der Firma Bruker aufgenommen worden.

Alle N-Acetyl-chinon-Derivate zeigen die zu erwartenden Signale, deren chemische Verschiebung ich in Tabelle 4 zusammengefaßt habe. Die Numerierung der C-Atome ist in Abbildung 5 wiedergegeben:

Tab. 4: $^{13}$C-NMR-Spektren der N-Acetyl-chinon-Derivate, aufgenommen in $CDCl_3$ (62 MHz)

| | Verbindung /// δ/ppm (Multiplizität) | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff Nr. | 114a | 114b | 114c | 116a | 116b | 116c | 118a | 118b |
| $C^1$ | 187,68 (s) | 187,71 (s) | 187,74 (s) | 187,95 (s) | 187,98 (s) | 187,98 (s) | 187,53 (s) | 188,05 (s) |
| $C^2$ | 145,83 (s) | 145,77 (s) | 145,83 (s) | 146,65 (s) | 146,71 (s) | 146,71 (s) | 148,72 (s) | 148,78 (s) |
| $C^3$ | 133,25 (d) | 133,25 (d) | 133,28 (d) | 133,64 (d) | 133,68 (d) | 133,04 (d) | 133,43 (d) | 133,43 (d) |
| $C^4$ | 187,04 (s) | 187,07 (s) | 187,04 (s) | 187,23 (s) | 187,23 (s) | 187,26 (s) | 187,20 (s) | 187,52 (s) |
| $C^5$ | 143,44 (s) | 143,53 (s) | 143,59 (s) | 145,44 (s) | 145,41 (s) | 145,44 (s) | 145,53 (s) | 145,53 (s) |
| $C^6$ | 131,76 (d) | 131,72 (d) | 131,83 (d) | 133,10 (d) | 133,04 (d) | 131,73 (d) | 132,70 (d) | 132,67 (d) |
| $C^7$ | 15,44 (q) | 15,44 (q) | 15,47 (q) | 15,40 (q) | 15,50 (q) | 15,50 (q) | 15,41 (q) | 15,41 (q) |
| $C^8$ | 47,80 (t) | 47,77 (t) | 47,89 (t) | 34,58 (t) | 34,55 (t) | 34,49 (t) | 33,46 (t) | 33,36 (t) |
| $C^9$ | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | 26,30 (t) | 26,27 (t) |
| $C^{10}$ | ---- | ---- | ---- | 50,04 (d) | 49,74 (d) | 49,65 (d) | 49,50 (d) | 49,32 (d) |
| $C^{11}$ | ---- | ---- | ---- | 19,48 (q) | 19,48 (q) | 19,48 (q) | 19,20 (q) | 19,20 (q) |
| $C^{12}$ | 170,88 (s) | 170,94 (s) | 171,22 (s) | 170,52 (s) | 170,70 (s) | 170,97 (s) | 170,43 (s) | 170,64 (s) |
| $C^{13}$ | 22,39 (q) | 22,33 (q) | 22,33 (q) | 23,45 (q) | 23,36 (q) | 23,38 (q) | 23,45 (q) | 23,39 (q) |
| $C^{14}$ | 142,89 (s) | 140,32 (s) | 135,71 (s) | 139,38 (s) | 138,38 (s) | 130,78 (s) | 139,01 (s) | 136,22 (s) |
| $C^{15/19}$ | 129,85 (d) | 130,40 (d) | 128,61 (d) | 129,73 (d) | 130,04 (d) | 131,73 (d) | 130,01 (d) | 129,95 (d) |
| $C^{16/18}$ | 127,43 (d) | 127,19 (d) | 114,90 (d) | 129,49 (d) | 129,43 (d) | 114,54 (d) | 129,34 (d) | 129,73 (d) |
| $C^{17}$ | 128,19 (d) | 138,16 (s) | 159,09 (s) | 128,43 (d) | 136,55 (s) | 159,27 (s) | 128,31 (d) | 138,22 (s) |
| $C^{20}$ | ---- | 20,96 (q) | 55,44 (q) | ---- | 21,02 (q) | 55,38 (q) | ---- | 21,02 (q) |

Abb. 5: Numerierung der C-Atome in Tabelle 4



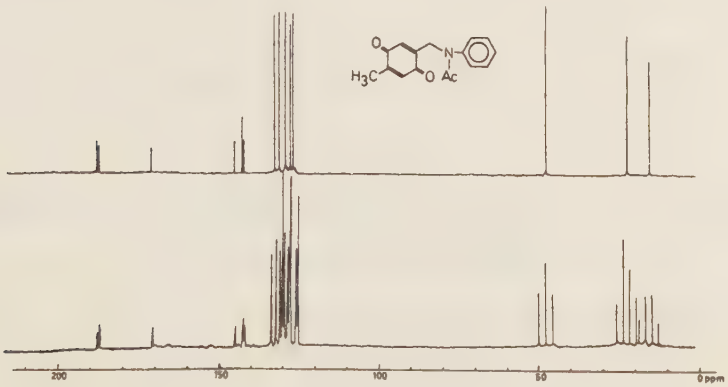
Die Kohlenstoffatome des chinoiden Kerns (Ch) und die der aliphatischen Seitenkette weisen in den einzelnen Verbindungen ähnliche Werte für die chemische Verschiebung auf. Im Gegensatz dazu zeigen die Kohlenstoffatome des Anilinrestes (Ph) teilweise große Unterschiede in der chemischen Verschiebung. Besonders deutlich sind diese Unterschiede am Kohlenstoff $C^{17}$ zu erkennen. Durch die Einführung immer stärker elektronenschiebender Substituenten an diesem Kohlenstoff ($H < CH_3 < OCH_3$) wird der Wert der chemischen Verschiebung aufgrund größer Elektronendichte am $C^{17}$ in der o.g. Reihenfolge immer größer.

Während die Kohlenstoffatome $C^{16/18}$ der Anilin- bzw. Toluidin-Derivate eine ähnliche chemische Verschiebung zeigen, ist in den Anisidin-Derivaten der ppm-Wert um ca. 14 ppm hochfeldverschoben. Eine ähnliche Tendenz ist auch beim Kohlenstoffatom $C^{14}$ zu beobachten, jedoch beträgt die Differenz zwischen den Anilin- und Anisidin-Derivaten nur ca. 7 ppm.

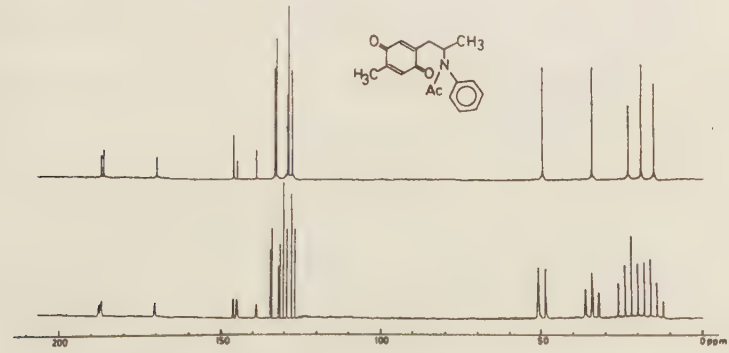
Das Carbonyl-Kohlenstoffatom der N-Acetyl-Gruppe besitzt bei allen vermessenen Verbindungen ungefähr die gleiche chemische Verschiebung (170,4-171,2 ppm).

Die beiden Carbonyl-Kohlenstoffatome des chinoiden Systems zeigen in jeder Verbindung eindeutig zwei Signale, deren chemische Verschiebung sich um 0,3-0,7 ppm unterscheidet. Stellvertretend für alle $^{13}C$-NMR-spektroskopisch vermessenen Substanzen habe ich in Abb. 6 die Spektren der Verbindungen 114a, 116a und 118a dargestellt:

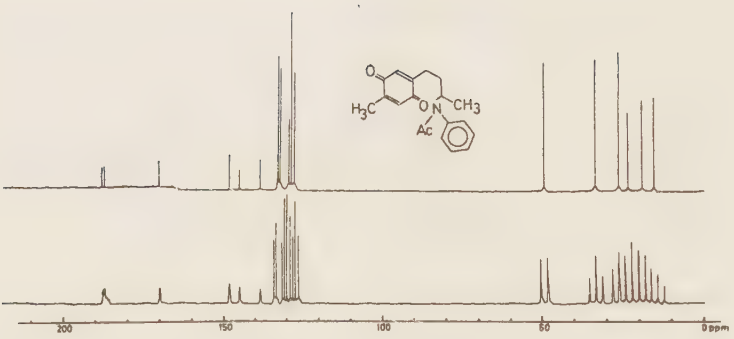
Abb. 6 : $^{13}C$-NMR-Spektren der N-Acetyl-chinone




a) $^{13}C$-NMR-Spektrum der Verbindung 114a ($CDCl_3$, 62 MHz)




b) $^{13}C$-NMR-Spektrum der Verbindung 116a ($CDCl_3$, 62 MHz)

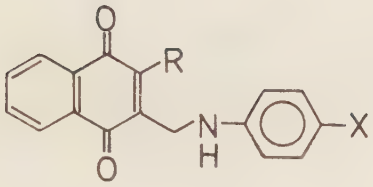



c) $^{13}$C-NMR-Spektrum der Verbindung 118a ($CDCl_3$, 62 MHz)

## 1.5.2. Oxidation der (2,5-Dihydroxy-4-methyl-phenyl)-alkylamine mit Silber-I-oxid

Neben den bisher hergestellten stabilen N-Acetyl-chinonderivaten habe ich nun versucht, die synthetisierten, nicht acetylierten Hydrochinone mit Silber-I-oxid zu oxidieren, um die entsprechenden Aminoalkylchinone zu erhalten. Erste Vorversuche haben gezeigt, daß bei der Reaktion direkt nach der Zugabe von $Ag_2O$ im Gegensatz zu den N-Acetyl-chinonen eine rot gefärbte Lösung entsteht, die von Substanz zu Substanz unterschiedlich lange stabil war.

Auch andere Autoren haben ähnliche Beobachtungen mit Naphthochinonen und anderen chinoiden Systemen gemacht. So konnten A.Ledwith et al.[56], C.K.Prout et al.[57], H.J.Kallmayer[58)59)] und Dregeris et al.[60-64)] Naphthochinone des Typs 121 darstellen und als dunkelrote, stabile kristalline Substanzen isolieren.



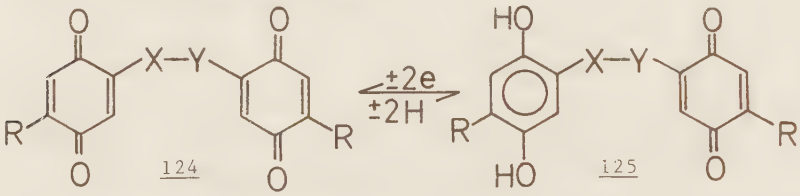
X = H, Cl, Me, COOMe[56)]
X = OH[58)59)]
R = H, Me

121

Die intensive rote Farbe der Substanzen führten alle Autoren auf Charge-Transfer-Wechselwirkungen zwischen dem chinoiden System und dem Anilinaromaten zurück. Dabei forderte Ledwith[56)] eine intermolekulare Wechselwirkung zwischen zwei Naphthochinonmolekülen und belegte diese Behauptung durch Röntgenstrukturanalyse. Kallmayer[59)] dagegen hält jedoch bei den von ihm dargestellten Verbindungen (s.o.) auch intramolekulare Charge-Transfer-Wechselwirkungen in Analogie zu den von H.A. Staab[65)66)] synthetisierten Cyclophanen für möglich. Dabei führt er diese Behauptung auf unterschiedliche Substitution im Vergleich zu den Ledwith'schen Verbindungen und mögliche Rotation der Seitenkette zurück, sodaß die beiden aromatischen Systeme direkt übereinander liegen. Im Gegensatz zu der Vielzahl von Veröffentlichungen über Aminoalkylnaphthochinone haben sich bis heute nur wenige Autoren mit Aminoalkylbenzochinonderivaten beschäftigt. P.A. Wehrli et al.[3)] beschrieben die Synthese des stabilen 5-Hydroxy-2-aminoethyl-1,4-benzochinons 122, das auch in der Struktur 123 dargestellt werden kann, und dessen Hydrobromid, das eine gelbe Farbe aufweist :

122 123

Schubert et al.[67-69] isolierte verbrückte, gelb gefärbte Verbindungen 124, die zwei chinoide Systeme und eine Amidfunktion im Molekül aufweisen.:

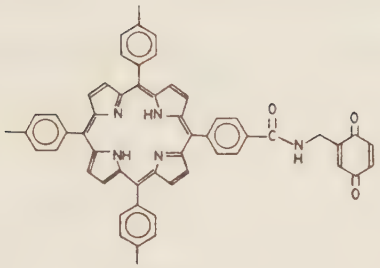


124 125

R = H, Me
X-Y = -CO-NH-

Diese liegen im Gleichgewicht mit den Chinhydronen 125 vor, die dunkelrote bis violette Kristalle bildeten. Auch Schubert führte die Rotfärbung der Chinhydrone auf intramolekulare Charge-Transfer-Wechselwirkungen analog zu Kallmeyer[59] zurück. Dabei findet eine Wechselwirkung zwischen dem chinoiden System und dem Hydrochinonteil des Moleküls statt.

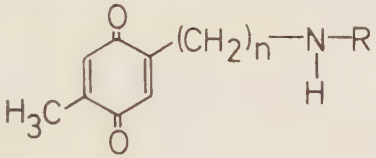
J.R. Bolton, J.A. Schmid und A.C. Weedon et al.[70)71] synthetisierten in neuester Zeit Phorphyrin-amido-chinone (PAQ) 126, die als einfache Analoge zu den Reaktionszentren der Photosynthese wirken sollten.




PAQ

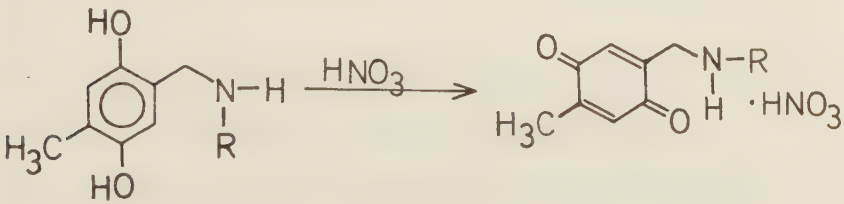
126

Aus der Klasse der 2-(Aminoalkyl)-5-methyl-1,4-benzochinone 127 haben bisher nur B.C. Cossar und D.D. Reynolds[72] von




127

Eastman-Kodak Co. stabile Verbindungen des Typs 129 in Form ihrer Nitrate durch Oxidation der Hydrochinone[73] 128 in konzentrierter Salpetersäure herstellen können. Sie erhielten jeweils gelbe Verbindungen:

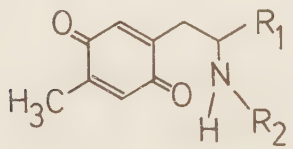



128 129

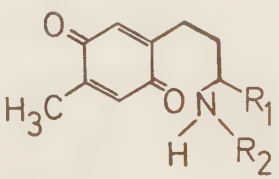
R = $CH_3$, $C_2H_5$, n-$C_3H_7$, i-$C_3H_7$, n-$C_4H_9$, -$CH_2$-Ph

Diese finden in der Photographie Anwendung als Bleichmittel und als Antifogging-Reagenzien in der Silberhalogenid-emulsion von Schwarz-Weiß- und Farbfilmen.

Unseres Wissens existiert bis heute keine Veröffentlichung über die Synthese und speziell über die Isolierung der 2-(Aminoethyl)-5-methyl-1,4-benzochinone I und 2-(Aminopropyl)-5-methyl-1,4-benzochinone II als freie Basen. N.Castagnoli et al.[2)]



I

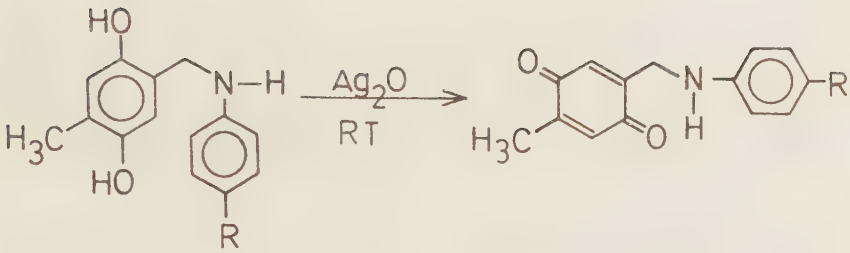


II

konnte zwar ein Chinon des Typs I ($R_1$=$CH_3$, $R_2$=H) als Hydrochlorid $^1$H-NMR-spektroskopisch nachweisen, jedoch weder als Salz noch als Base isolieren.
Analog zu den Oxidationen der N-Acetylhydrochinone habe ich nun versucht, die von mir synthetisierten (2,5-Dihydroxy-4-methyl-phenyl)-alkylamine mit $Ag_2O$ in Aceton p.A. zu den bisher unbekannten Chinonen des Typs I und II und einigen Chinonen des Typs 127 zu oxidieren.

### 1.5.2.1. Oxidation der (2,5-Dihydroxy-4-methyl-phenyl)-methylamin-Derivate mit Silber-I-oxid

Die Oxidation der (2,5-Dihydroxy-4-methyl-phenyl)-methylamine 71a-c mit $Ag_2O$ in Aceton bei Raumtemperatur lieferte in guten Ausbeuten die entsprechenden 2-(N-Aryl-aminomethyl)-5-methyl-1,4-benzochinone 130a-c:




71a: R=H
b: R=$CH_3$
c: R=$OCH_3$

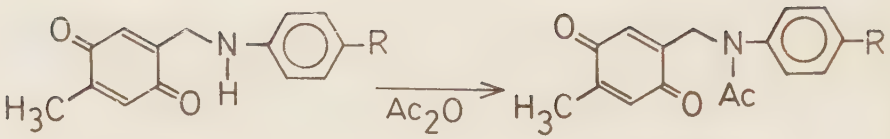
130a: R=H
b: R=$CH_3$
c: R=$OCH_3$

Diese Substanzen kann man als stabile Basen isolieren, die an der Luft einige Tage beständig sind. Die Basen fallen als rote bis violette Pulver aus und besitzen relativ hohe Schmelzpunkte (a: 106-107°C; b: 129-130°C; c: 144-145°C). Mit zunehmendem Molekulargewicht nimmt auch der Schmelzpunkt zu. Auch oberhalb ihres Schmelzpunktes sind die Verbindungen 130a-c thermisch stabil, zersetzen sich jedoch bei ca. 170-180°C. In protischen Lösungsmitteln zersetzen sie sich sofort und bilden eine dunkelbraune Lösung.
Die Chinone 130a-c habe ich durch Elementaranalyse, Massenspektrometrie, IR-, UV-, $^1$H-NMR- und $^{13}$C-NMR-Spektroskopie charakterisiert (siehe 1.5.2.8.)

### 1.5.2.2. Reaktionen der Chinone (130a-c)

#### 1.5.2.2.1. Umsetzung mit Acetanhydrid bei Raumtemperatur

Die Umsetzung der Chinone 130a-c mit Acetanhydrid bei Raumtemperatur liefert die entsprechenden N-Acetyl-chinone 114a-c als gelbe Verbindungen:



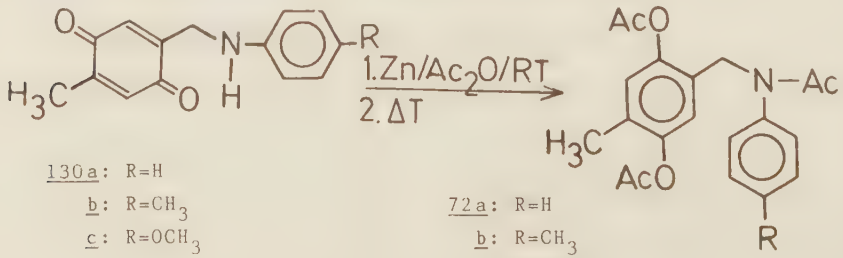

130a: R=H
b: R=$CH_3$
c: R=$OCH_3$

114a: R=H
b: R=$CH_3$
c: R=$OCH_3$

Die Verbindung 114a habe ich dabei als kristalline Substanz isoliert, während ich die Substanzen 114b und 114c nur durch Dünnschichtchromatographie aus dem Reaktionsgemisch nachgewiesen habe.
Erhitzt man die Substanzen in Acetanhydrid, so erhält man braune Lösungen, aus denen keine kristalline Substanz isoliert werden konnte.

1.5.2.2.2. Reduktion mit Zink/Acetanhydrid

Beim Behandeln der Chinone 130a-c mit Zink/Acetanhydrid entfärbt sich die Lösung nach kurzer Zeit. Erhitzt man das Reaktionsgemisch nach dem Abfiltrieren des Zinks unter Rückfluß, so erhält man die Triacetate 72a-c der entsprechenden Hydrochinone:



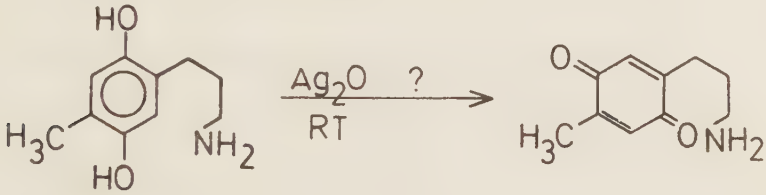

130a: R=H
b: R=$CH_3$
c: R=$OCH_3$

72a: R=H
b: R=$CH_3$
c: R=$OCH_3$

1.5.2.3. Oxidation der 3-(2,5-Dihydroxy-4-methyl-phenyl)-propylamin-Derivate mit Silber-I-oxid

1.5.2.3.1. Oxidation des 3-(2,5-Dihydroxy-4-methyl-phenyl)-propylamins (83)

Die Oxidation des Hydrochinons 83 mit Silber-I-oxid habe ich analog zur Oxidation der Verbindungen 130a-c in Aceton bei Raumtemperatur durchgeführt. Dabei färbte sich die Reaktionslösung ebenfalls für einigen Sekunden rot, jedoch schlug die Farbe danach direkt nach dunkelbraun um, und ich konnte keine kristallinen Produkte isolieren.



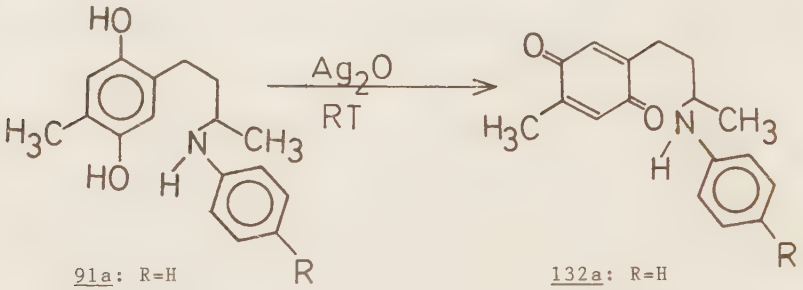

83 131

Die anfängliche Rotfärbung spricht zwar auch in diesem Fall für die intermediäre Bildung des Chinons 131; dieses reagiert jedoch sofort weiter und bildet braune Öle, sodaß ich das Chinon selbst nicht isolieren konnte.

1.5.2.3.2. Oxidation der 3-(2,5-Dihydroxy-4-methyl-phenyl)-1-methyl-propylamine (91a-c)

Durch Oxidation der Hydrochinone 91a-c mit Silber-I-oxid bei Raumtemperatur in Aceton erhält man ebenfalls eine rote Lösung, die jedoch wesentlich länger stabil ist als die bei der Oxidation des Hydrochinons 83 auftretende Rotfärbung. Durch vorsichtiges Aufarbeiten des Reaktionsgemisches er-

hält man die Chinone 132a-c als rote bzw. violette Kristallknollen:




91a: R=H
b: R=$CH_3$
c: R=$OCH_3$

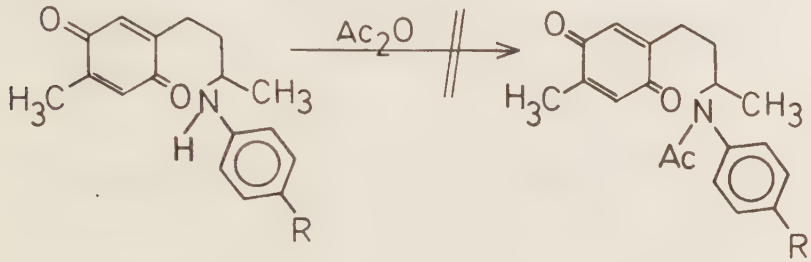
132a: R=H
b: R=$CH_3$
c: R=$OCH_3$

Die Substanzen 132a-c sind wesentlich weniger stabil als die Chinone 130a-c. An der Luft zersetzen sie sich nach kurzer Zeit und bilden braune, nicht kristallisierbare Öle. Unter Pentan sind die Verbindungen in der Kälte jedoch einige Tage stabil. Auch die Schmelzpunkte sind wesentlich niedriger als bei den Chinonen 130a-c (a: 46-47°C; b: 53-54°C; c: 68-69°C). Mit steigendem Molekulargewicht nimmt der Schmelzpunkt zu. Oberhalb von 80°C zersetzen sich die Chinone 132a-c . Auch in protischen Lösungsmitteln tritt sofort Zersetzung ein und es bilden sich braune Rückstände.
Die Chinone 132a-c habe ich durch Elementaranalyse, Massenspektrometrie, IR-, UV-, $^{1}$H-NMR- und $^{13}$C-NMR-Spektroskopie nachgewiesen (siehe 1.5.2.8.)

### 1.5.2.4. Reaktionen der Chinone (132a-c)

Die Umsetzung der Chinone 132a-c mit Acetanhydrid führt

sowohl bei Raumtemperatur als auch in der Siedehitze nicht zu den entsprechenden Acetylderivaten 118a-c, sondern nur zur Zersetzung der Substanzen:




132a: R=H
b: R=$CH_3$
c: R=$OCH_3$

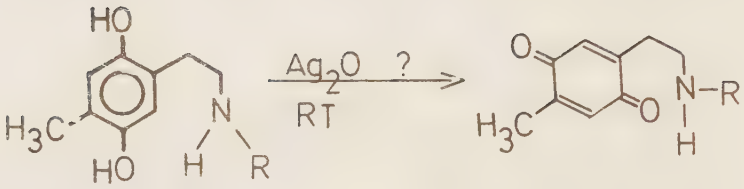
118a: R=H
b: R=$CH_3$
c: R=$OCH_3$

Auch die Reduktion der Chinone 132a-c mit Zink/Acetanhydrid und die Umsetzung mit Essigsäure lieferte immer nur Zersetzungsprodukte.

### 1.5.2.5. Oxidation der 2-(2,5-Dihydroxy-4-methyl-phenyl)-ethylamin-Derivate mit Silber-I-oxid

#### 1.5.2.5.1. Oxidation der Hydrochinone (73) und (74)

Die Hydrochinone 73 und 74 konnte ich analog zu dem Hydrochinon 83 mit Silber-I-oxid in Aceton bei Raumtemperatur nicht in die entsprechenden Chinone 133a und 133b überführen. Bei der Zugabe von $Ag_2O$ zum Reaktiongemisch bildete sich zuerst ebenfalls eine rote Lösung, die Farbe verschwand jedoch sofort unter Bildung einer dunkelbraunen Lösung, aus der nur braune Öle gewonnen werden konnten, die nicht kristallisierbar waren:

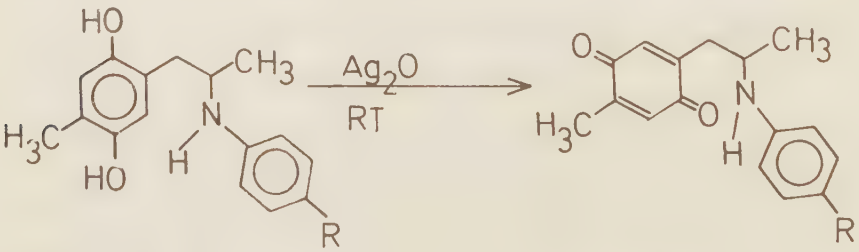



73: R=H
74: R=$CH_3$

133a: R=H
b: R=$CH_3$

1.5.2.5.2. Oxidation der N-Aryl-2-(2,5-dihydroxy-4-methyl-phenyl)-1-methyl-propylamine (79a-c)

Bei der Oxidation der Hydrochinone 79a/b mit $Ag_2O$ in Aceton erhält man nach wenigen Sekunden eine rot- bzw. violettgefärbte Lösung, die einige Stunden stabil bleibt. Nach vorsichtiger Aufarbeitung des Reaktionsgemisches und Extraktion mit Pentan kristallisiert nach kurzer Zeit das entsprechende Chinon 134a bzw 134 b aus:

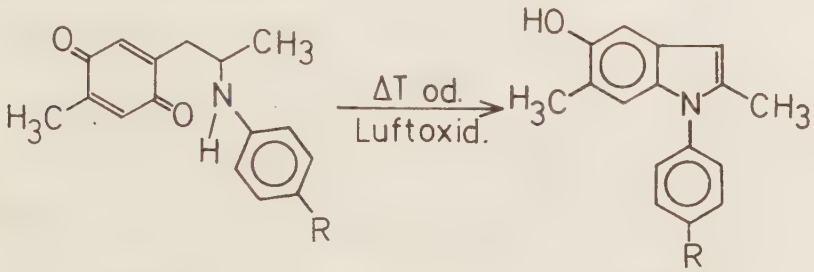



79a: R=H
b: R=$CH_3$

134a: R=H (rot)
b: R=$CH_3$ (violett)

Die Stabilität dieser Chinone ist noch geringer als die der Chinone 132a-c. Als Festsubstanz zersetzten sich die Ver-

bindungen 134a/b innerhalb kurzer Zeit an der Luft. Unter Pentan in Argonatmosphäre wird die Zersetzung in der Kälte zwar verzögert, nach einem halben Tag haben sich die Substanzen aber trotzdem zersetzt. Hierbei entstehen die Indole 112b und 112c :

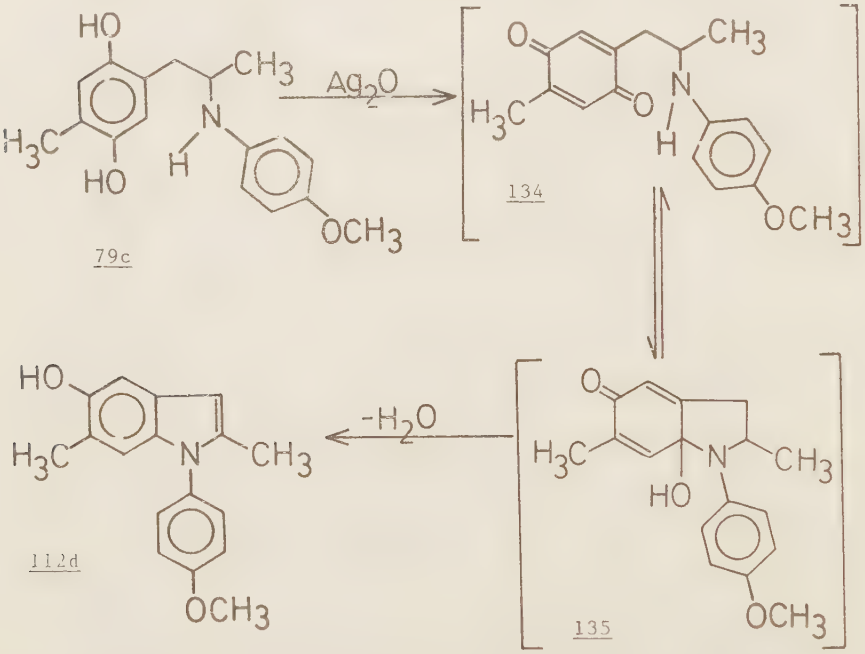



134a: R=H
b: R=$CH_3$

112b: R=H
c: R=$CH_3$

Das Chinon 134a ist etwas stabiler als das Chinon 134b und ist an der Luft einige Zeit haltbar und in Pentan unter Argon in der Kälte einige Stunden stabil. In protischen Lösungsmitteln zersetzten sich die Chinone 134a und 134b sofort und bilden braune Rückstände. In Lösungsmitteln wie Aceton oder $CHCl_3$ sind die Substanzen 1-2 Stunden beständig, jedoch ist schon nach kurzer Zeit bei Raumtemperatur eine deutliche Zersetzung durch Farbveränderung der Lösung festzustellen. Die Schmelzpunkte der Chinone 134a und 134b liegen genau wie die der Chinone 132a-c relativ niedrig (a und b: 68-69°C). Oberhalb ihres Schmelzpunktes zersetzen sich die Substanzen unter Bildung der Indole 112b und 112c (s.o.). Auch das trockene Erhitzen der Substanzen 134a und 134b bei Temperaturen über 100°C im Vakuum führt zu diesen Indolen.

Die Oxidation des Hydrochinons 79c mit Silber-I-oxid führt direkt nach der $Ag_2O$-Zugabe ebenfalls zu einer violett gefärbten Lösung. Die Farbe verschwindet jedoch nach kurzer Zeit und es bildet sich eine braune Lösung, aus der ich nach dem Aufarbeiten das Indol 112d isolieren konnte:




Bei dieser Reaktion entsteht wahrscheinlich das Chinon-Intermediat 134 , das für die violette Färbung der Lösung verantwortlich ist. Dieses instabile Chinon geht dann über die Carbinolamin-Zwischenstufe 135 und anschließender Wasserabspaltung unter Aromatisierung in das Indol 112d über. Über diesen Mechanismus könnte man auch die Zersetzung der Chinone 134a und 134b formulieren.

Die synthetisierten Chinone 134a und 134b habe ich durch

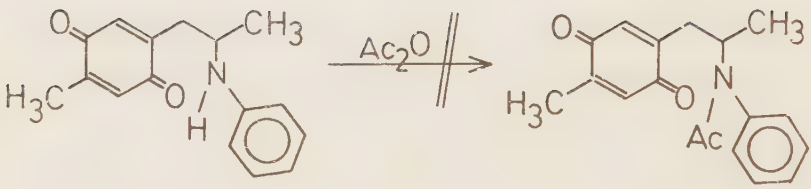
Elementaranalyse, Massenspektrometrie, IR-, UV- und $^{1}$H-NMR-Spektroskopie charakterisiert.Neben diesen Analysenmethoden habe ich auch versucht, die Chinone $^{13}$C-NMR-spektroskopisch zu untersuchen. Wegen der geringen Stabilität der Chinone und der notwendigen langen Verweildauer der Proben im Spektrometer habe ich keine eindeutigen Spektren erhalten, sondern immer nur Spektren, in denen Nebenprodukte auftraten, die eine sinnvolle Zuordnung der Signale nicht zuließen. Da die mögliche Carbinolaminform 135 ähnliche spektroskopische Eigenschaften besitzen sollte wie die Chinone 134a und 134b und diese beiden Formen nur durch $^{13}$C-NMR-Spektroskopie unterschieden werden könnten, habe ich nun versucht, durch chemische Reaktionen einen eindeutigen Strukturbeweis eines der möglichen Isomeren zu erhalten.

### 1.5.2.6. Reaktionen der Chinone (134a) und (134b)

Wegen der extrem geringen Stabilität des Chinons 134b habe ich alle folgenden Reaktionen nur mit dem Chinon 134a durchgeführt und die gleiche Reaktionsweise für das Chinon 134b vorausgesetzt.

#### 1.5.2.6.1. Umsetzung mit Acetanhydrid

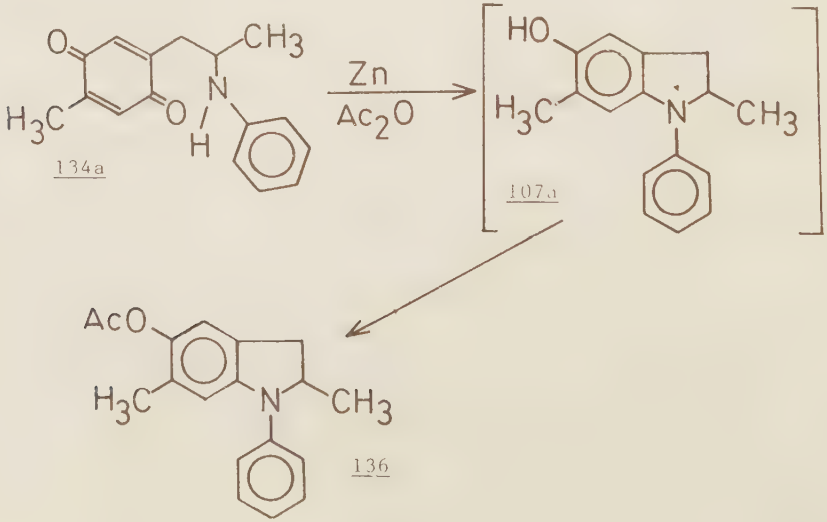
Die Reaktion des Chinons 134a mit Acetanhydrid führte sowohl bei Raumtemperatur als auch beim Erhitzen nicht zu dem gewünschten N-Acetyl-chinon 116a sondern,lieferte immer nur braune, nicht kristallisierbare Öle:




134a 116

1.5.2.6.2. Reduktion mit Zink/Acetanhydrid

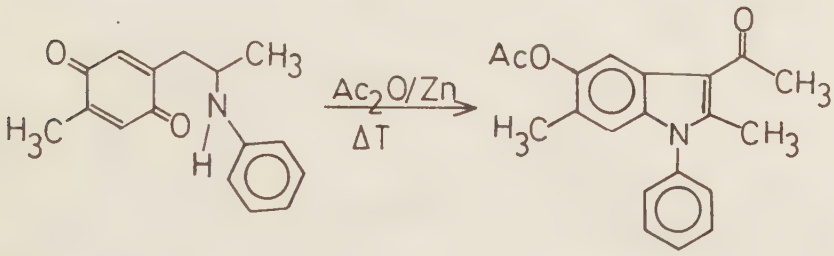
Durch Reduktion des Chinons 134a mit Zink/Acetanhydrid bei Raumtemperatur wollte ich das Triacetat 80a erhalten. Isolieren konnte ich allerdings das Monoacetat 136 des Indolins 107a, d.h., daß sich bei dieser Reaktion das Chinon oder Carbinolamin nach der Reduktion in das Indolin 107a umgewandelt hat, welches dann acetyliert wurde:




134a 107a 136

Auch diese Reaktion kann also keine eindeutige Aussage über das Vorliegen der Chinon- oder Carbinolamin-Form geben.

Die Reduktion der Verbindung 134a mit Zink/Acetanhydrid in der Siedehitze konnte ebenfalls keinen Hinweis auf die mögliche Struktur der Substanz geben. So erhielt ich ein Indol 137, das in 3-Position und am Sauerstoff acetyliert war:



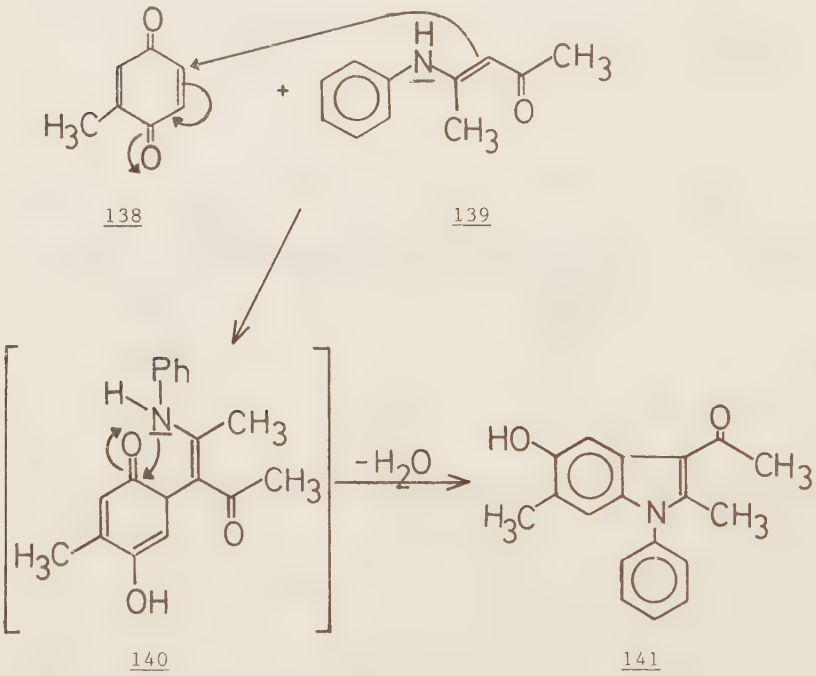

134a 137

Dieses könnte analog zum o.g. Mechanismus sowohl aus dem Chinon als auch aus dem Carbinolamin entstanden sein.
Zum Strukturbeweis der Verbindung 137 habe ich diese auf eine andere Weise hergestellt:
So habe ich Methyl-1,4-benzochinon 138 mit dem aus Anilin und Acetylaceton hergestellten Enamin 139 umgesetzt.

139

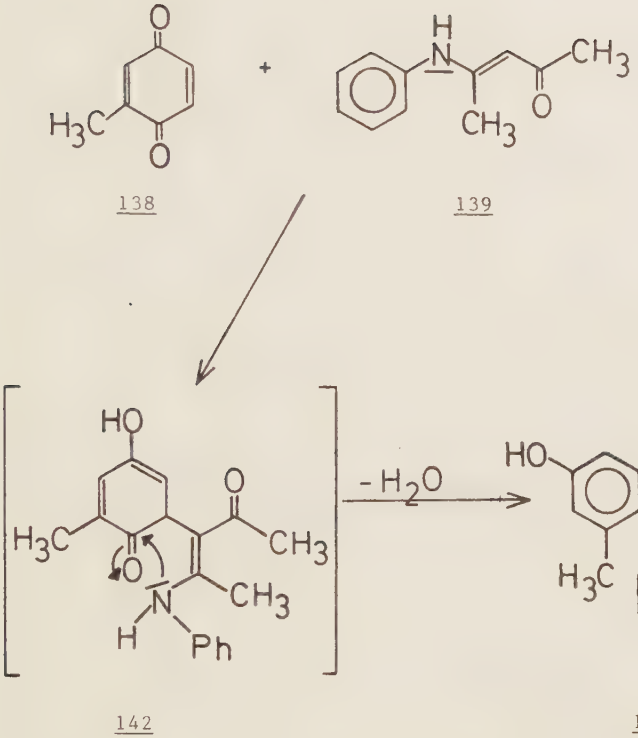
Das Enamin 139 kann nun mit dem Chinon 138 auf zwei verschiedene Arten reagieren:

a) Nucleophile 1,4-Addition in Position $C^5$. Das Intermediat 140 reagiert durch weitere 1,2-Addition unter Wasserabspaltung und Aromatisierung zum Indol 141




138 139 140 141

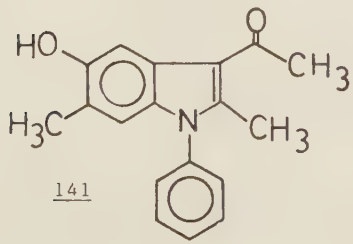
b) Nucleophile 1,4-Addition in Position $C^6$. Das Intermediat 142 bildet durch weitere 1,2-Addition unter Wasserabspaltung und Aromatisierung das Indol 143:



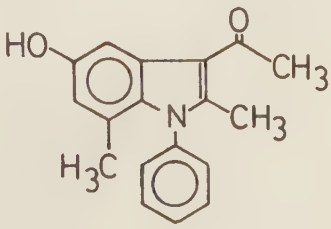
138 139

142 143

Tatsächlich erhielt ich bei der Umsetzung des Enamins 139 mit dem Chinon 138 in ungefähr gleichen Anteilen die Indole 141 und 143:



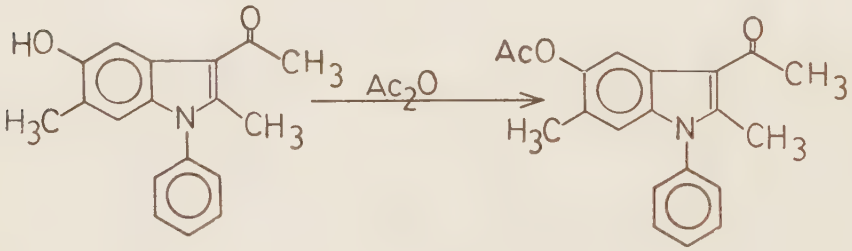
141



143

Die beiden Isomeren kann man $^1$H-NMR-spektroskopisch eindeutig unterscheiden. So ist bei dem Indol 143 eine meta-Kopplung der beiden Aryl-Protonen $\underline{H}^4$ und $\underline{H}^6$ von 2,2 Hz zu beobachten, während bei dem Indol 141 die Aryl-Protonen $\underline{H}^4$ und $\underline{H}^7$ jeweils als Singulett auftreten.

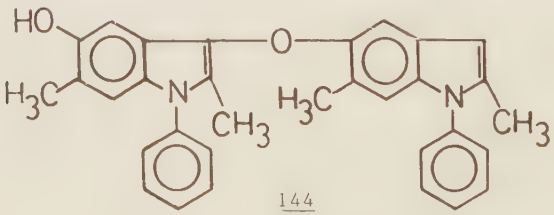
Die Acetylierung des 5-Hydroxy-indols 141 mit Acetanhydrid ergab nun das O-Monoacetat des Indols, das in allen spektroskopischen und physikalischen Daten mit der von mir vorher synthetisierten Verbindung 137 übereinstimmte:




141 137

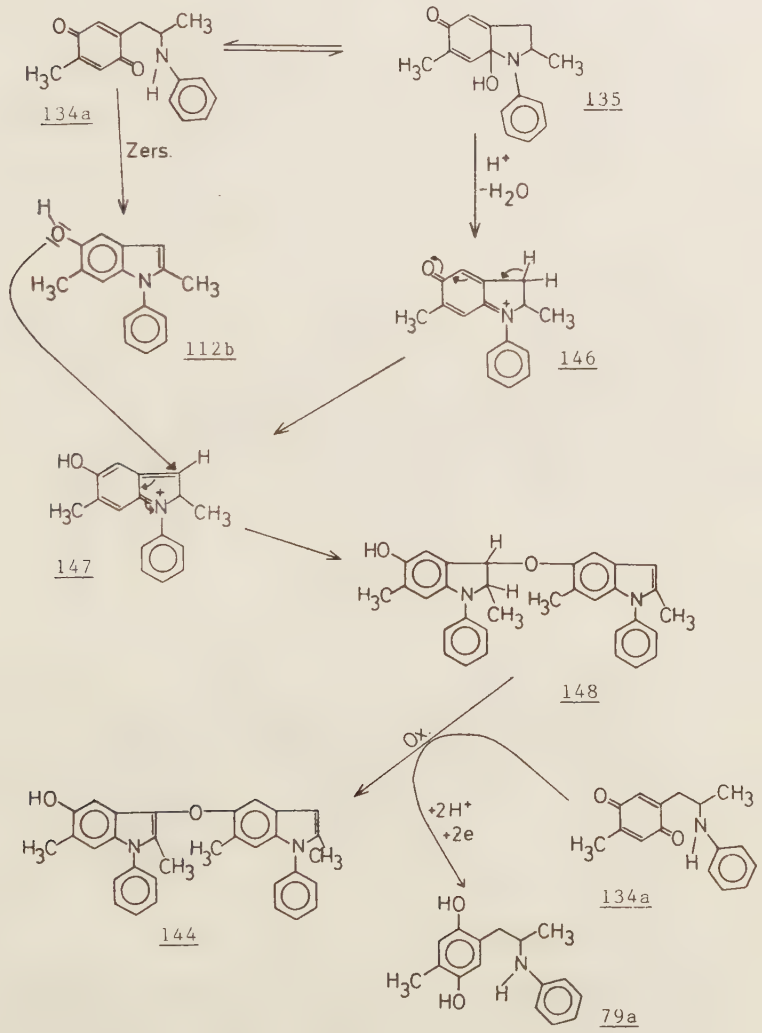
1.5.2.6.3. Umsetzung mit Essigsäure

Die Umsetzung der Verbindung 134a mit Essigsäure lieferte neben polymeren Produkten das sauerstoffverbrückte, dimere Indol 144:



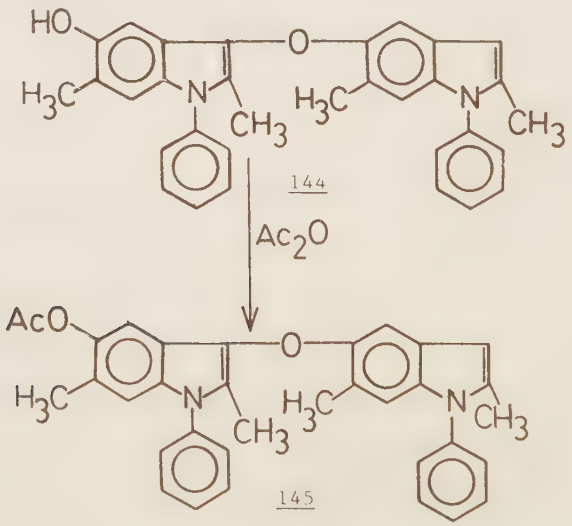

144

Die Verbindung 144 könnte nach folgendem Mechanismus entstanden sein:



Das Chinon 134a bzw. das Carbinolamin 135 wird durch Protonierung und Wasserabspaltung in das Chinonimin 146 überführt, das intermediär das Iminiumion 147 bildet. Parallel dazu bildet sich durch Zersetzung im sauren Milieu aus Verbindung 134a bzw. 135 das Indol 112b. Das Iminiumion 147 reagiert nun mit dem Indol 112b unter Bildung eines aromatischen Systems zur Verbindung 148, die wiederum durch Oxidation geringer Mengen Chinon 134a oder geringer Luftmengen das Dimere 144 bildet.

Durch Umsetzung der Substanz 144 mit Acetanhydrid konnte ich das O-Monoacetat 145 herstellen und somit das Entstehen

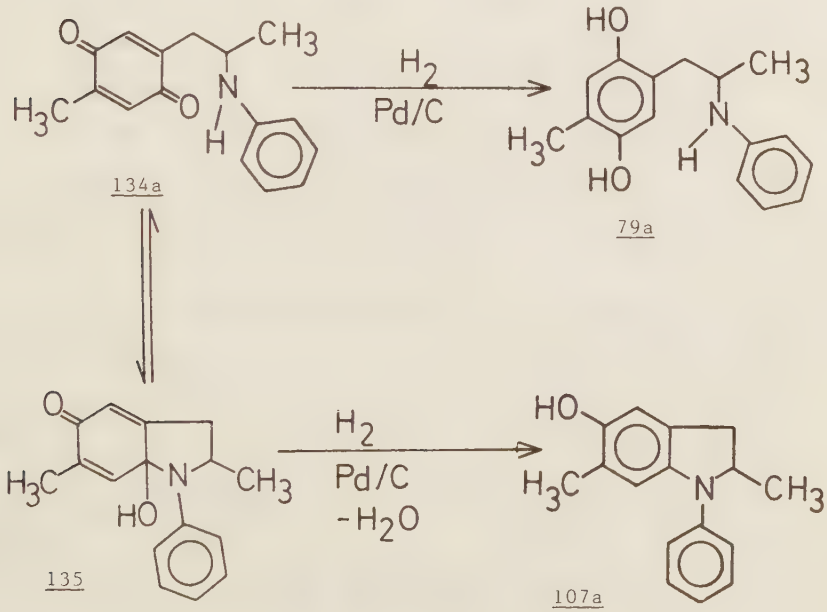



der Verbindung 144 und deren Struktur beweisen.

Eine eindeutige Aussage darüber, ob Verbindung 134a/135 in der Chinon- oder Carbinolamin-Form vorliegt, kann man jedoch auch anhand dieser Reaktionen nicht treffen.

1.5.2.6.4. Katalytische Hydrierung

Die katalytische Hydrierung der Verbindung 134a mit Palladium-Kohle als Katalysator in Tetrahydrofuran sollte nun eindeutig beweisen, ob die Substanz in der Chinon- oder Carbinolamin-Form vorliegt. So sollte die Hydrierung der Chinon-Form als Produkt das Hydrochinon 79a ergeben, während bei der Hydrierung der Carbinolamin-Form das 5-Hydroxy-indolin 107a entstehen sollte:




134a

79a

135

107a

Ich löste das Produkt 134a/135 unter Argon in Tetrahydrofuran und hydrierte das Reaktionsgemisch sofort. Nach kurzer Zeit trat eine Entfärbung der roten Lösung ein. Die Aufarbei-

tung nach AAV 5 und die spektroskopischen Untersuchungen zeigten, daß bei der Reaktion zwei Produkte zu fast gleichen Teilen entstanden waren. Einerseits entstand ein Produkt, das massenspektrometrisch dem des Hydrochinons 79a entsprach und andererseits eine Substanz, die laut Massenspektrum einen $M^+$-Peak und alle Bruchstücke von Hydrochinon 79a +6 zeigte. Auch das $^1$H-NMR-Spektrum und die Elementaranalyse zeigen das Auftreten zweier Substanzen im Verhältnis von ca. 1:1. Das $^1$H-NMR-Spektrum zeigt zwei Verbindungen, von denen eine genau dieselben Signale aufweist wie das Hydrochinon 79a, während die andere zusätzlich zu den um einige Zehntel ppm verschobenen Signalen von Substanz 79a im Aliphatenbereich eine Anhäufung von Protonen aufweist. Das IR-Spektrum zeigt eine breite OH-Bande zwischen 3600 und 3000 $cm^{-1}$ und ist weiter wenig aussagekräftig.

Aus den Daten kann man schließen, daß bei der Hydrierung der Verbindung 134a/135 das Hydrochinon 79a entstanden ist und zusätzlich das Hydrochinon 149:

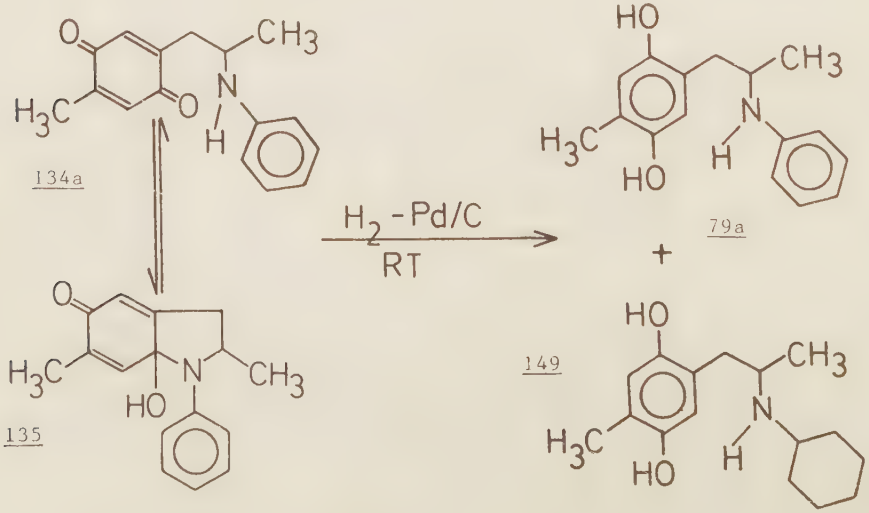
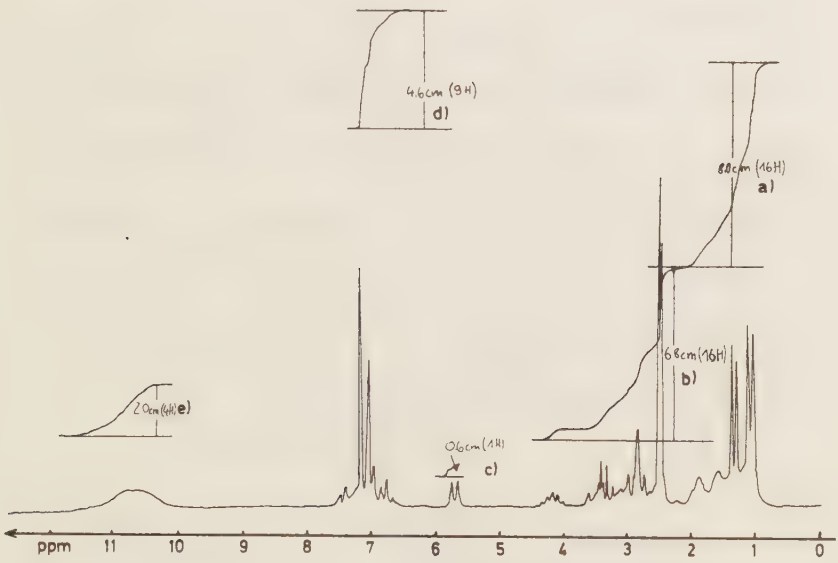


Abb. 7 : $^{1}$H-NMR-Spektrum der Hydrierungsprodukte 79a und 149 (80 MHz)




Zuordnung der einzelnen Signale:

a) 16 Protonen
- $\underline{CH_3}$-CH- (J= 6,4 Hz) Verb. 79a , 1,04 ppm
- $\underline{CH_3}$-CH- (J= 6,3 Hz) Verb. 149 , 1,35 ppm
- -N-Cyclohexan (10 H) Verb. 149

b) 14 Protonen
- Ar-$\underline{CH_3}$ Verb. 79a, 2,46 ppm (2,00 DMSO)
- Ar-$\underline{CH_3}$ Verb. 149 2,48 ppm (2,02 DMSO)
- Ar-$\underline{CH_2}$-$\underline{CH}$- Verb. 79a
- Ar-$\underline{CH_2}$-$\underline{CH}$-$\underline{NH}$-$\underline{CH}$-Cyclohexan Verb. 149
- (1H austauschbar)

c) 1 Proton (d) Ar-$\underline{CH_2}$-CH-$\underline{NH}$- Verb. 79a (austauschbar)

d) 9 Protonen
- Aryl-$\underline{H}^{3/6}$ und -N-$\underline{Ph}$ Verb. 79a
- Aryl-$\underline{H}^{3/6}$ Verb. 149

e) 4 Protonen -$\underline{OH}$ (4x) Verb 79a und 149 (austauschbar)

In Abb. 7 habe ich das $^1$H-NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches 79a/149 aufgezeichnet und die Signale den einzelnen Verbindungen zugeordnet.

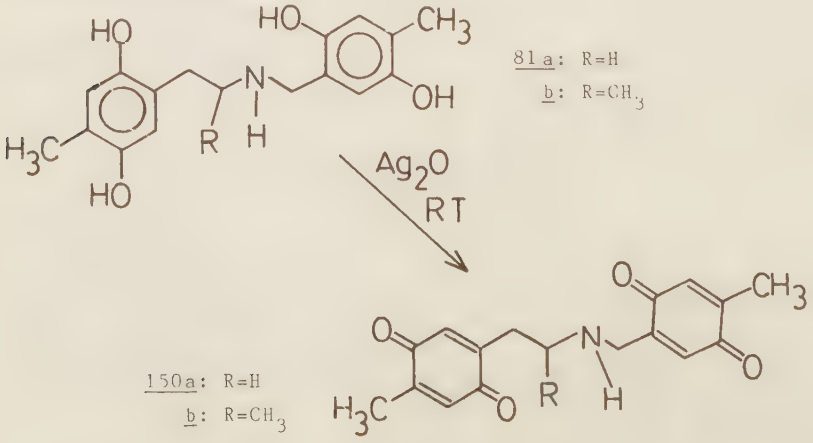
Substanz 149 besitzt gegenüber dem Hydrochinon 79a ein Molekulargewicht von $M^+$+6 (257/263). Durch die Hydrierung des Anilinaromaten ist somit auch die Anhäufung der aliphatischen Protonen im $^1$H-NMR-Spektrum zu erklären.

Durch Umsetzung des Gemisches konnte ich das N-Acetat 102a des Hydrochinons 79a als weiße Kristalle erhalten.

Aus diesen Reaktionen geht nun deutlich hervor, daß die Verbindung 134a tatsächlich als Chinon vorliegt und nicht in der isomeren Carbinolamin-Form 135.

### 1.5.2.7. Oxidation der Hydrochinone (81a), (81b) und (94) mit Silber-I-oxid

Durch Oxidation der Hydrochinone 81a und 81b mit einem Überschuß an Silber-I-oxid konnte ich die entsprechenden Dichinone 150a und 150b synthetisieren:

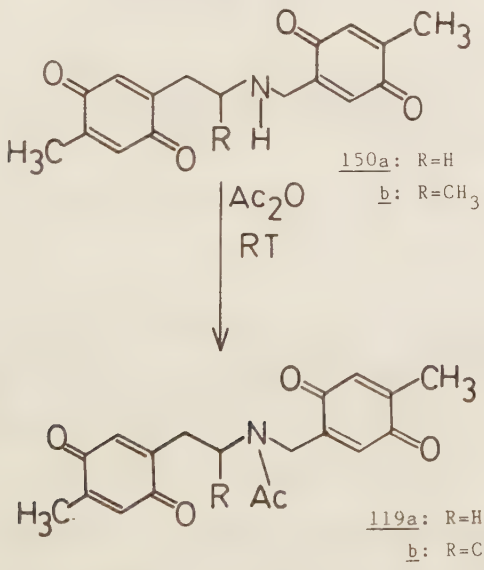



81a: R=H
b: R=$CH_3$

150a: R=H
b: R=$CH_3$

Diese roten bzw. violettgefärbten Substanzen sind im Verhältnis zu den bisher beschriebenen Chinonen äußerst stabil und bis zu zwei Wochen an der Luft beständig. Thermisch sind sie jedoch sehr instabil und schmelzen unter Zersetzung.Die Dichinone 150a und 150b sind in allen Lösungsmitteln außer in DMF schwerlöslich oder unlöslich.

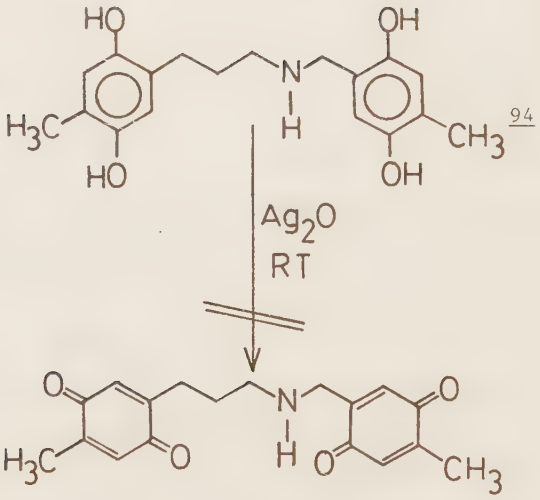
Durch Umsetzung der Chinone 150a und 150b mit Acetanhydrid konnte ich bei Raumtemperatur die N-Acetyl-chinone 119a und 119b herstellen:




Die Dichinone konnte ich durch Elementaranalyse, Massenspektrometrie, IR-, UV- und $^1$H-NMR-Spektroskopie charakterisieren.

Die Oxidation des Hydrochinons 94 mit $Ag_2O$ lieferte nicht das gewünschte Dichinon 151 sondern nur nicht kristalli-

sierbare Öle:




94

151

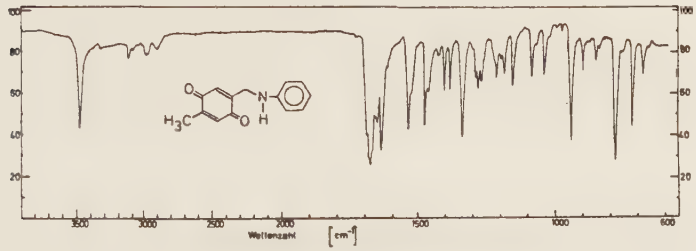
1.5.2.8. Spektroskopische Untersuchungen der 2-(N-Aryl-aminoalkyl)-5-methyl-1,4-benzochinone

1.5.2.8.1. IR-spektroskopische Untersuchungen

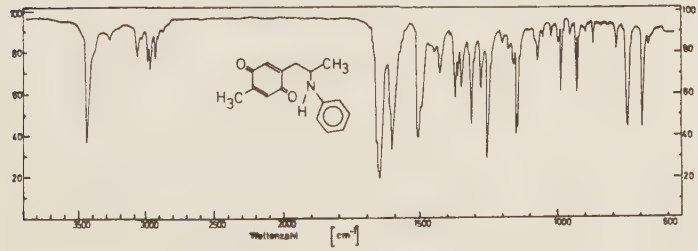
Die 2-(N-Aryl-aminoalkyl)-5-methyl-1,4-benzochinone zeigen im IR-Spektrum eine relativ scharfe NH-Bande meist mittlerer bis starker Intensität im Wellenzahlenbereich von 3450-3500 $cm^{-1}$. Neben den aromatischen und aliphatischen C-H-Valenzschwingungen bei ca. 3000 $cm^{-1}$ tritt zwischen 1640 und 1670 $cm^{-1}$ eine starke C=O-Bande unterschiedlicher Aufspaltungsmuster für die beiden chinoiden Carbonylfunktionen auf. Signale großer Intensität zeigen auch die C=C-Schwingungsbanden

bei ca. 1600 $cm^{-1}$ und ca. 1500 $cm^{-1}$. Stellvertretend für alle 2-(N-Aryl-aminoalkyl)-chinone habe ich die IR-Spektren der Verbindungen 130a, 132a und 134a in Abb. 8 dargestellt:

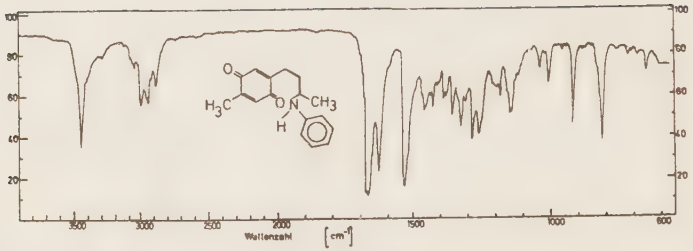
Abb. 8 : IR-Spektren der 2-(N-Aryl-aminoalkyl)-5-methyl-1,4-benzochinonderivate, aufgenommen in KBr




a) 2-(N-Phenyl-aminomethyl)-5-methyl-1,4-benzochinon 130a




b) 2-[2-(N-Phenyl)-2-methyl-aminoethyl]-5-methyl-1,4-benzochinon, 134a




c) 2-[3-(N-Phenyl)-3-methyl-aminopropyl]-5-methyl-1,4-benzochinon, 132a

1.5.2.8.2. Massenspektrometrische Untersuchungen

Im Massenspektrum zeigen alle 2-(N-Aryl-aminoalkyl)chinon-gruppen ein unterschiedliches Abspaltungsmuster.

So bilden die 2-(N-Aryl-aminomethyl)-chinon-Derivate neben dem $M^+$-Peak einen im Vergleich relativ starken $M^+$+2-Peak aus, der auf die Bildung von Hydrochinonteilchen im Massenspektrometer hinweist. Alle anderen Bruchstücke beziehen sich jedoch auf den $M^+$-Peak des jeweiligen Chinonmoleküls. So wird bei diesen Chinonen zuerst ein Proton ($M^+$-1, N-H) und anschließend ein Sauerstoffatom ($M^+$-17) abgespalten. Der weitere Abbau erfolgt in unsystematischer Reihenfolge.

Ein anderes Verhalten zeigen die 2-[2-(N-Aryl)-2-methyl-aminoethyl]-chinone 134a und 134b. Sie bilden im Verhältnis zum $M^+$-Peak nur sehr geringe $M^+$+2-Peaks aus. Das erste Abbaustück ist die Abspaltung von Wasser ($M^+$-18). Der restliche

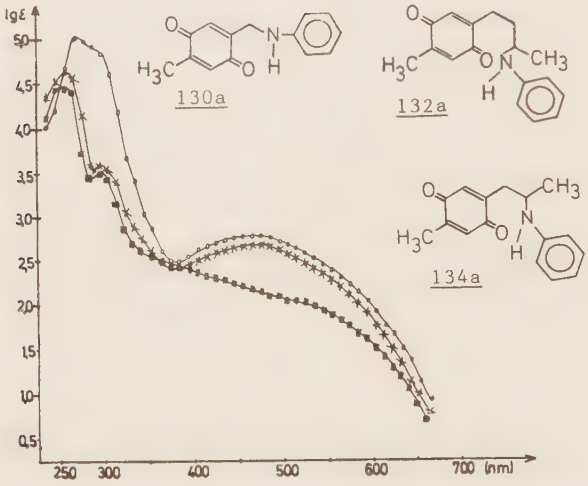
Abbau erfolgt in unsystematischer Reihenfolge.

Die Chinone 132a-c und 150a/b zeigen noch einen anderen Abbau der Moleküle im Massenspektrum. Alle Chinone zeigen einen relativ starken $M^+$+2-Peak. Die Chinone 150a und 150b zeigen analog zu den N-Acetyl-dichinonen 119a/b und 120 keinen $M^+$+4-Peak, d.h. es werden auch hier nur die Chinhydrone und nicht die Dihydrochinone gebildet.
Bezogen auf den $M^+$-Peak spalten alle diese Chinone zuerst ein Sauerstoffatom ab, bevor sie unsystematisch weiter aufgespalten werden.

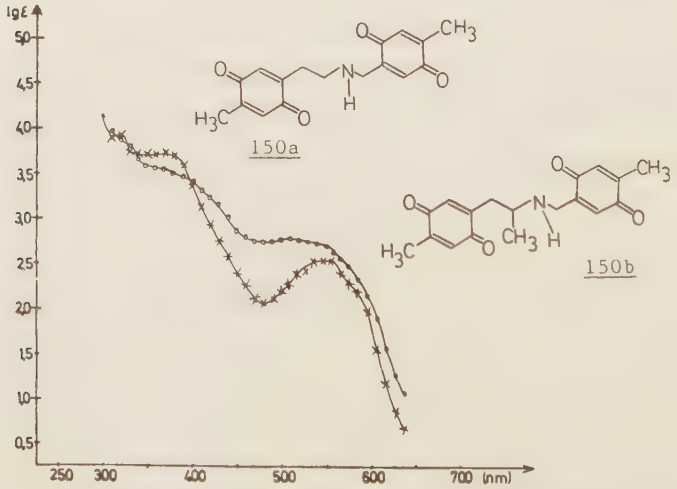
1.5.2.8.3. UV-spektroskopische Untersuchungen

Die 2-(N-Aryl-aminoalkyl)-chinone zeigen aufgrund ihrer roten bis violetten Farbe ein UV-Spektrum, das sich von denen der N-Acetyl-chinone wesentlich unterscheidet. So zeigen die Spektren zwar auch die für 1,4-Benzochinone typischen Absorptionsmaxima bei ca. 250 und 290 nm, das dritte Maximum ist bei den meisten Substanzen um 30-70 nm bathochrom verschoben. Einige sehr intensiv rotgefärbte Chinone zeigen auch ein viertes Maximum zwischen 500 und 600 nm. Bei den in DMF vermessenen Chinonen 150a und 150b sind die kurzwelligen Maxima wegen der Absorption des DMF bei 300 nm überdeckt. Die Spektren dieser zwei Chinone mußten wegen der geringen Löslichkeit in anderen Lösungsmitteln in DMF (Uvasol) gemessen werden.
In Abb. 9 habe ich die UV-Spektren einiger 2-(N-Aryl-aminoalkyl)-chinon-Derivate dargestellt.

Abb. 9 : UV-Spektren der 2-(N-Aryl-aminoalkyl)-5-methyl-1,4.benzochinone




a) UV-Spektren der Verbindungen 130a (■), 132a (x) und 134a (o), aufgenommen in $CHCl_3$ (Uvasol)




b) UV-Spektren der Verbindungen 150a (o) und 150b (x), aufgenommen in DMF (Uvasol)

Das gleiche Phänomen der bathochromen Verschiebung des 3. Maximums und das Auftreten eines zusätzlichen Absorptionsmaximums im langwelligen Bereich stellten auch die am Anfang dieses Kapitels genannten Autoren[56-69] fest. Sie führten dieses auf das Vorhandensein inter- oder intramolekularer Charge-Transfer-Wechselwirkungen zurück (siehe 1.5.2.8.7.). In Tabelle 5 habe ich die Absorptionsmaxima aller von mir synthetisierten 2-(N-Aryl-aminoalkyl)-chinone angegeben.

Tab. 5: Absorptionsmaxima und lg ε-Werte der 2-(N-Aryl-aminoalkyl)-5-methyl-1,4-benzochinone

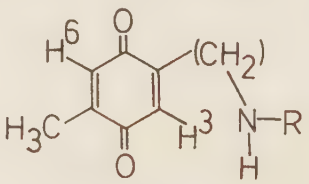
| Verbindung | λ (nm) lg ε | | | |
|---|---|---|---|---|
| | Max.$_1$ | Max.$_2$ | Max.$_3$ | Max.$_4$ |
| 130a | 250<br>4,38 | 293<br>3,48 | 430<br>2,30 | 565<br>1,98 |
| 130b | 250<br>4,45 | 298<br>3,42 | 356<br>2,70 | 520<br>2,05 |
| 130c | 252<br>4,55 | 305<br>3,53 | 440<br>1,87 | 550<br>1,97 |
| 132a | 250<br>4,53 | 295<br>3,56 | 470<br>2,61 | —— |
| 132b | 262<br>4,40 | 303<br>3,85 | 490<br>2,75 | 590<br>2,30 |
| 132c | 250<br>4,70 | 290<br>3,65 | 495<br>2,43 | —— |
| 134a | 265<br>4,91 | 290<br>3,70 | 455<br>2,66 | —— |
| 134b | 260<br>4,47 | 315<br>2,95 | 440<br>2,04 | 490<br>1,90 |
| 150a (DMF) | 310<br>3,76 | 350<br>3,48 | 420<br>3,01 | 500<br>2,61 |
| 150b (DMF) | 300<br>3,78 | 320<br>3,61 | 358<br>3,60 | 490<br>2,33 |

1.5.2.8.4. $^1$H-NMR-spektroskopische Untersuchungen

Die $^1$H-NMR-Spektren der Chinone 130a-c, 132a-c, 134a und 134b habe ich in $CDCl_3$ als Lösungsmittel vermessen. Wegen der geringen Löslichkeit der Chinone 150a und 150b konnte ich diese nur in DMF-$d_7$ messen. Als Standard diente Tetramethylsilan.

Die Spektren zeigen wie die der N-Acetyl-chinone die zu erwartenden Signale. Zusätzlich ist jedoch bei ca. 3,5 ppm ein breites, mit $D_2O$ austauschbares Signal für die N-H-Funktion zu erkennen, das die Aufspaltung der Methylen- bzw. Methin-Protonen stark überdeckt.

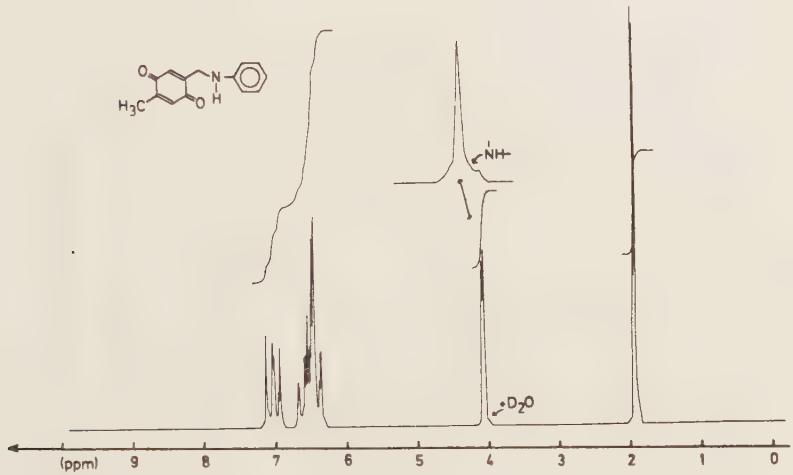
Bei allen 2-(N-Aryl-aminoalkyl)-chinon-Derivaten ist eine



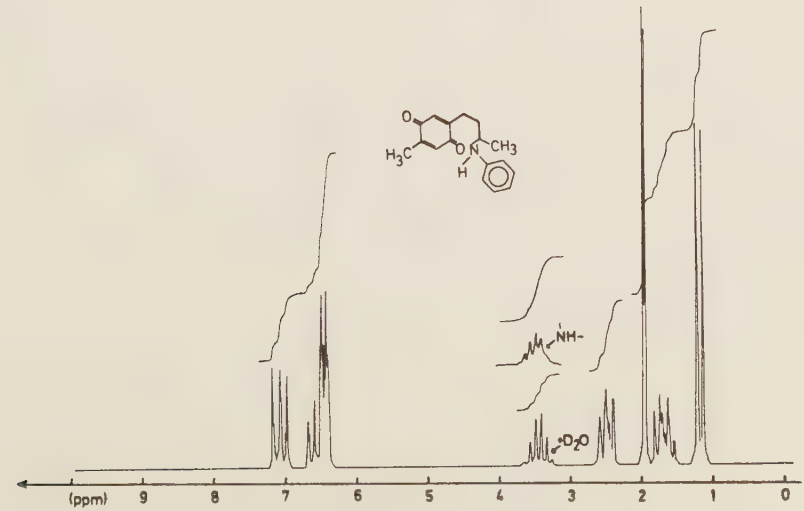

Kopplung zwischen dem Proton $H^6$ und der Methylgruppe am chinoiden System zu erkennen. Zusätzlich ist bei den Chinonen 130a-c eine Kopplung zwischen dem Proton $H^3$ und der Methylengruppe der Seitenkette zu sehen, die in den restlichen Chinonen durch Kopplung mit benachbarten aliphatischen Protonen teilweise verdeckt wird. Nur in Verbindung 134a ist diese long-range-Kopplung deutlich zu erkennen.

Stellvertretend für alle 2-(N-Aryl-aminoalkyl)-5-methyl-1,4-benzochinone habe ich in Abb. 10 die $^1$H-NMR-Spektren der Verbindungen 130a, 132a und 134a dargestellt:

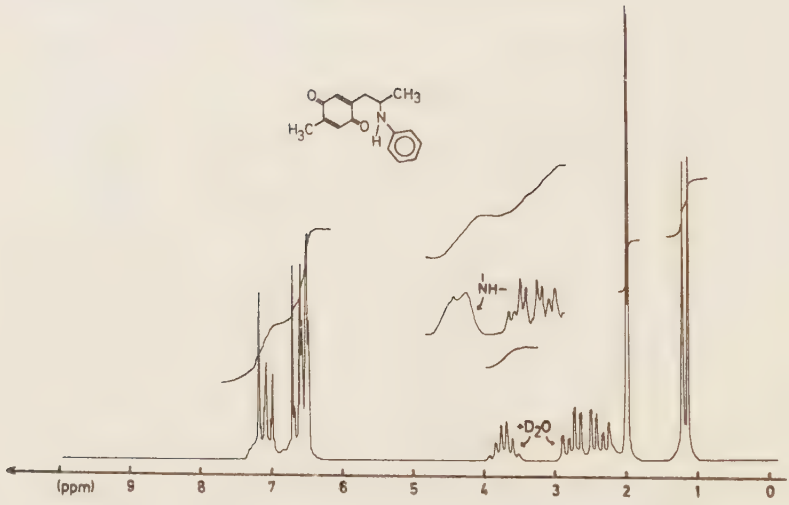
Abb. 10: $^1$H-NMR-Spektren der 2-(N-Aryl-aminoalkyl)-chinone




a) $^1$H-NMR-Spektrum der Verbindung 130a ($CDCl_3$, 80 MHz)




b) $^1$H-NMR-Spektrum der Verbindung 132a ($CDCl_3$, 80 MHz)



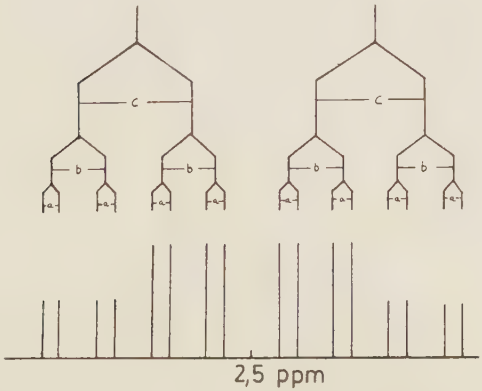

c) $^{1}$H-NMR-Spektrum der Verbindung 134a ($CDCl_3$, 80 MHz)

Abb. 10a zeigt das Spektrum des 2-(N-Phenyl-aminomethyl)-5-methyl-1,4-benzochinons. Gut zu erkennen ist die Aufspaltung der Ch-$\underline{CH}_3$-Gruppe durch das Proton $\underline{H}^6$ (J=1,5 Hz) bei 2,0 ppm und die Aufspaltung des Ar-$\underline{CH}_2$-Signals der Seitenkette durch das Proton $\underline{H}^3$ bei 4,16 ppm (J=1,5 Hz), das jedoch erst nach dem $D_2O$-Austausch richtig sichtbar wird. Der Aromatenbereich zeigt bei ca. 6,6 ppm ein Multiplett, das beim Spreizen des Spektrums ein Quartett für $\underline{H}^6$ (J= 1,5 Hz) und ein Triplett für $\underline{H}^3$ (J= 1,5 Hz) ergibt. Die Signale werden jedoch von den Anilin-Protonen teilweise überdeckt.

In Abb. 10b habe ich das $^{1}$H-NMR-Spektrum des 2-[3-(N-Phenyl)-3-methyl-aminopropyl]-5-methyl-1,4-benzochinons dargestellt. Auch bei dieser Verbindung ist die Kopplung der Ch-$\underline{CH}_3$-Gruppe

mit dem Proton $\underline{H}^6$ bei 1,98 ppm (J= 1,7 Hz) und die Aufspaltung der Protonen $\underline{H}^3$ und $\underline{H}^6$ bei 6,5 ppm (J= 1,7 Hz) beim Spreizen des Spektrums gut zu erkennen. Durch den $D_2O$-Austausch wird auch das Aufspaltungsmuster des Methinprotons deutlich sichtbar. Die Aufspaltungsmuster der Ch-$\underline{CH}_2$-$\underline{CH}_2$-Gruppen bei 2,5 und 1,8 ppm zeigen komplexe Multipletts, die keine deutliche Aussage über Kopplungen zulassen.

Das in Abb. 10c dargestellte $^1$H-NMR-Spektrum des 2-[2-(N-Phenyl)-2-methyl-aminoethyl]-5-methyl-1,4-benzochinons zeigt ebenfalls eine Kopplung zwischen der Ch-$\underline{CH}_3$-Gruppe und dem Proton $\underline{H}^6$ zum Dublett bei 2,01 ppm (J= 1,5 Hz) und ein ABX-Spektrum für die Methylengruppe der Seitenkette. Dieses wird erst durch den $D_2O$-Austausch deutlich sichtbar,und man kann eine long-range-Kopplung mit dem Proton $\underline{H}^3$ (J= 1,1-1,2 Hz) erkennen, durch die jeder Signalpeak zum Dublett aufgespalten wird :




a) $J_{long-range}$ = 1,1 Hz
b) $J_{vic.}$ = 7,0 Hz
c) $J_{gem.}$ = 20,3 Hz

Durch den $D_2O$-Austausch wird auch die Aufspaltung des Methin-Protons Ch-$CH_2$-$\underline{CH}$-N- erst deutlich sichtbar.

Im Aromatenbereich des Spektrums kann man durch Spreizen ebenfalls ein Triplett (J= 1,3 Hz) und ein Quartett (J= 1,4 Hz) bei 6,6 ppm erkennen, die jedoch ebenfalls durch die Anilinprotonen überdeckt werden.

In Tabelle 6 habe ich die chemische Verschiebung und die Multiplizität der einzelnen Protonen aller 2-(N-Aryl-aminoalkyl)-chinone aufgeführt:

Tab. 6: Chemische Verschiebung der Protonen der 2-(N-Aryl-aminoalkyl)-chinon-Derivate im $^1$H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$, 80 MHz)

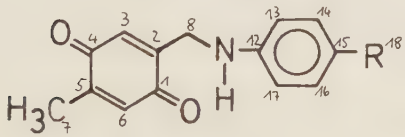
| Verbindung | Proton δ/ppm (Multiplizität) | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Ch-$\underline{CH}_3$ | Ch-$\underline{H}^3$ | Ch-$\underline{H}^6$ | Ch-$\underline{CH}_2$- | $\underline{CH}_3$-CH | $CH_3$-$\underline{CH}$ | -$\underline{CH}_2$- | Ph-$\underline{R}$ | -$\underline{NH}$- |
| 130a | 2,03 d | 6,60 q | 6,67 t | 4,16 d | --- | --- | --- | --- | 4,15 br |
| 130b | 2,03 d | 6,59 q | 6,67 t | 4,15 d | --- | --- | --- | 2,22 s | 4,15 br |
| 130c | 2,03 d | 6,60 q | 6,67 t | 4,15 d | --- | --- | --- | 3,73 s | 4,15 br |
| 132a | 1,98 d | 6,50 q | 6,56 t | 2,52 mc | 1,21 d | 3,46 mc | 1,77 mc | --- | 3,50 br |
| 132b | 1,97 d | 6,49 mc | | 2,51 mc | 1,18 d | 3,42 mc | 1,75 mc | 2,22 s | 3,50 br |
| 132c | 1,96 d | 6,70 mc | | 2,52 mc | 1,18 d | 3,40 mc | 1,74 mc | 3,73 s | 3,50 br |
| 134a | 2,01 d | 6,58 q | 6,66 t | 2,60 mc | 1,19 d | 4,00 mc | --- | --- | 4,00 br |
| 134b | 2,25 d | 7,00 mc | | 2,29 mc | 1,27 d | 3,50 mc | --- | 2,44 s | 3,50 br |
| 150a | 2,22 s<br>2,26 s | 7,00 mc | | 2,30 mc<br>3,85 mc | --- | --- | 3,00 mc<br>($\underline{CH}_2$-N-) | --- | 3,80 br |
| 150b | 2,06 s<br>2,22 s | 6,65 mc | | 2,58 mc<br>3,70 mc | 1,17 d | 3,70 mc | --- | --- | 3,70 br |

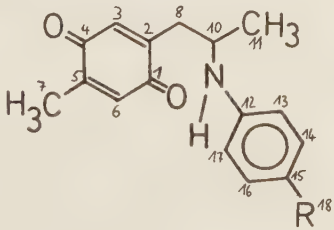
1.5.2.8.5. $^{13}$C-NMR-spektroskopische Untersuchungen

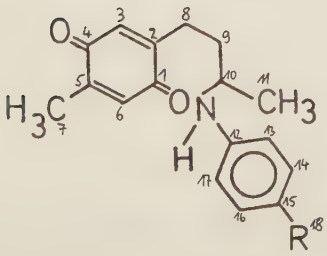
Neben den bisher erwähnten spektroskopischen Nachweisen habe ich die Verbindungen 130a-c und 132a-c $^{13}$C-NMR-spektroskopisch vermessen. Wegen der langen Verweildauer der Proben im Spektrometer und der geringen Stabilität der Verbindungen 134a und 134b konnte ich aufgrund einiger Zersetzungsprodukte keine eindeutigen $^{13}$C-NMR-Spektren dieser beiden Verbindungen erhalten.

Die Substanzen wurden in $CDCl_3$ als Lösungsmittel und TMS als Standard an einem 62 MHz Bruker-Spektrometer aufgenommen. In Tab. 7 habe ich die chemische Verschiebung der Kohlenstoffatome aller vermessenen Chinone aufgeführt.

Die Numerierung der einzelnen Kohlenstoffe habe ich nach folgendem Schema durchgeführt:







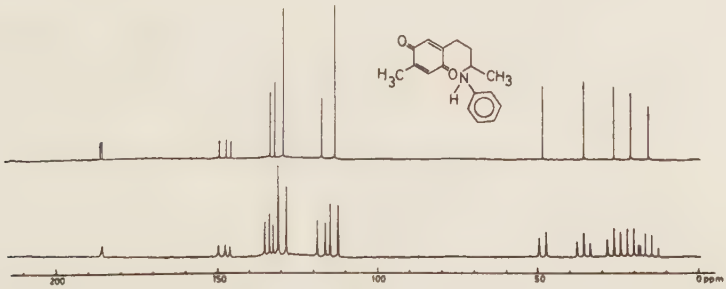
Tab. 7: $^{13}$C-NMR-Spektren der 2-(N-Aryl-aminoalkyl)-chinone ($CDCl_3$, 250 MHz)

| | Verbindung /// δ/ppm (Multiplizität) | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff Nr. | 130a | 130b | 130c | 132a | 132b | 132c |
| $\underline{C}^1$ | 188,14 (s) | 188,27 (s) | 188,26 (s) | 187,85 (s) | 187,94 (s) | 187,72 (s) |
| $\underline{C}^2$ | 146,68 (s) | 146,02 (s) | 146,05 (s) | 149,19 (s) | 149,31 (s) | 149,20 (s) |
| $\underline{C}^3$ | 133,37 (d) | 133,43 (d) | 133,47 (d) | 133,48 (d) | 133,54 (d) | 133,40 (d) |
| $\underline{C}^4$ | 187,98 (s) | 188,08 (s) | 188,02 (s) | 187,67 (s) | 187,70 (s) | 187,53 (s) |
| $\underline{C}^5$ | 146,02 (s) | 145,50 (s) | 145,61 (s) | 147,04 (s) | 145.64 (s) | 145,50 (s) |
| $\underline{C}^6$ | 132,13 (d) | 132,22 (d) | 132,32 (d) | 132,02 (d) | 131,93 (d) | 131,70 (d) |
| $\underline{C}^7$ | 15,47 (q) | 15,53 (q) | 15,56 (q) | 15,44 (q) | 15,49 (q) | 15,35 (q) |
| $\underline{C}^8$ | 41,98 (t) | 42,37 (t) | 43,02 (t) | 35,45 (t) | 35,45 (t) | 35,10 (t) |
| $\underline{C}^9$ | ---- | ---- | ---- | 26,08 (t) | 26,11 (t) | 25,97 (t) |
| $\underline{C}^{10}$ | ---- | ---- | ---- | 48,25 (d) | 48,58 (d) | 49,16 (d) |
| $\underline{C}^{11}$ | ---- | ---- | ---- | 20,95 (q) | 20,95 (q) | 20,84 (q) |
| $\underline{C}^{12}$ | 145,29 (s) | 144,41 (s) | 140,82 (s) | 145,64 (s) | 144,76 (s) | 141,04 (s) |
| $\underline{C}^{13/17}$ | 112,81 (d) | 113,06 (d) | 114,82 (d) | 113,20 (d) | 113,53 (d) | 114,51 (d) |
| $\underline{C}^{14/16}$ | 129,31 (d) | 129,85 (d) | 115,03 (d) | 129,11 (d) | 129,81 (d) | 114,63 (d) |
| $\underline{C}^{15}$ | 118,18 (d) | 127,49 (s) | 157,67 (s) | 117,28 (d) | 126,57 (s) | 151,99 (s) |
| $\underline{C}^{18}$ | ---- | 20,36 (q) | 55,75 (q) | ---- | 20,40 (q) | 55,71 (q) |

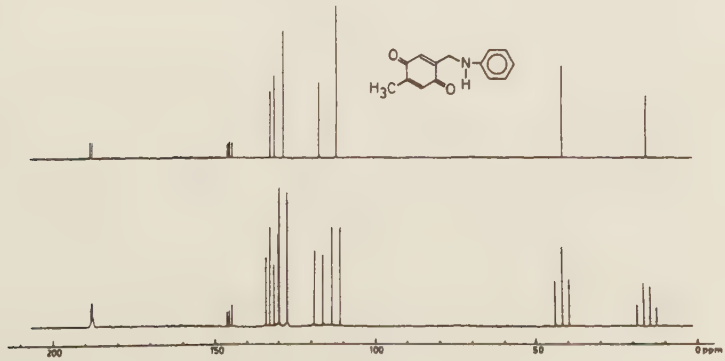
Analog zu den N-Acetyl-chinonen zeigen auch die chinoiden Kohlenstoffatome (Ch) der 2-(N-Aryl-aminoalkyl)-chinone eine ähnliche chemische Verschiebung. Die aromatischen Kohlenstoffatome des Anilins (Ph) zeigen jedoch zum Teil große Unterschiede , die am $\underline{C}^{15}$ am deutlichsten zu erkennen sind. Es tritt eine Tieffeldverschiebung vom Anilin- zum Anisidin-Substituenten von ca. 40 ppm auf. Während die Kohlenstoffatome $\underline{C}^{13/17}$ sich nur wenig unterscheiden, ist bei den Atomen $\underline{C}^{14/16}$ eine Hochfeldverschiebung von ca. 14 ppm vom Anilin- zum Anisidin-Rest zu beobachten. Analog verhält sich auch das $\underline{C}^{12}$-Atom, jedoch beträgt die Differenz zwischen

dem Anilin- und dem Anisidin-Aromaten nur ca. 4-5 ppm. Die Carbonyl-Kohlenstoffatome des chinoiden Systems zeigen auch in den 2-(N-Aryl-aminoalkyl)-chinonen deutlich zwei Singuletts, die jedoch im Gegensatz zu den N-Acetyl-chinonen wesentlich näher beieinander liegen. Die Differenz beträgt bei ihnen nur 0,15 bis 0,25 ppm (0,3-0,7 ppm bei den N-Acetyl-chinonen). In Abb. 11 habe ich die $^{13}$C-NMR-Spektren der Verbindungen 130a und 132a stellvertretend abgebildet:

Abb. 11: $^{13}$C-NMR-Spektren der 2-(N-Aryl-aminoalkyl)-chinone



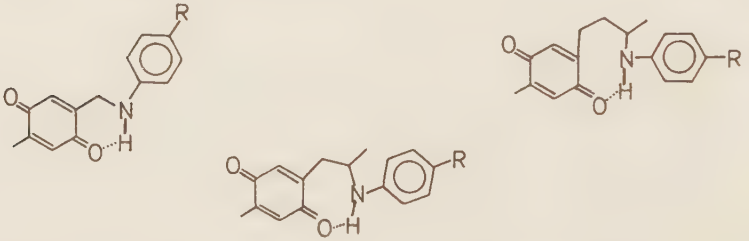

a) $^{13}$C-NMR-Spektrum der Verbindung 132a ($CDCl_3$, 62 MHz)




b) $^{13}$C-NMR-Spektrum der Verbindung 130a ($CDCl_3$, 62 MHz)

1.5.2.8.6. Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen bei den 2-(N-Aryl-aminoalkyl)-chinonen

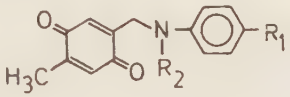
Im Gegensatz zu den N-Acetyl-chinon-Derivaten besteht bei den 2-(N-Aryl-aminoalkyl)-chinonen die Möglichkeit zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem Proton der N-H-Funktion und der C=O-Funktion des chinoiden Systems. Dabei könnten aus den Verbindungen 130a-c, 134a/b und 132a-c 6-,7- und 8-gliedrige Ringsysteme entstehen:



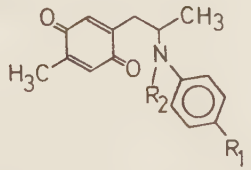
Durch die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen sollte im IR-Spektrum die Absorption der C=O-Funktion im Verhältnis zu den N-Acetylchinonen zu kleineren Wellenzahlen verschoben sein.

Wie aus Tabelle 8 hervorgeht, zeigen die Verbindungen 130a-c und 134a/b im Vergleich zu den entsprechenden N-Acetyl-chinonen 114a-c und 116a/b einen um 10-20 $cm^{-1}$ kleineren Absorptionswert, während die Verbindungen 132a/b bei genau der gleichen Frequenz wie ihre Acetate 118a/b ein sehr intensives Signal aufweisen. Auch die Dichinone 150a/b und deren N-Acetyl-Derivate 119a/b besitzen den gleichen Absorptionswert. Daraus resultiert, daß die Chinone 130a-c und 134a/b im Gegensatz zu den Chinonen 132a/b und 150a/b Wasserstoffbrücken

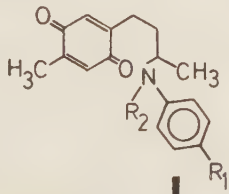
Tab. 8: Wellenzahlen der chinoiden C=O-Funktionen bei den N-Acetyl- und 2-(N-Aryl-aminoalkyl)-chinonen



| 114 | ν (C=O) | 130 | ν (C=O) |
|---|---|---|---|
| a: $R_1$=H, $R_2$= Ac | 1660 $cm^{-1}$ | a: $R_1$=H, $R_2$=H | 1640 $cm^{-1}$ |
| b: $R_1$=$CH_3$, $R_2$=Ac | 1660 $cm^{-1}$ | b: $R_1$=$CH_3$, $R_2$=H | 1650 $cm^{-1}$ |
| c: $R_1$=$OCH_3$, $R_2$=Ac | 1670 $cm^{-1}$ | c: $R_1$=$OCH_3$, $R_2$=H | 1640 $cm^{-1}$ |

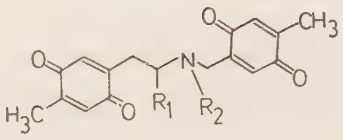


| 116 | ν (C=O) | 134 | ν (C=O) |
|---|---|---|---|
| a: $R_1$=H, $R_2$=Ac | 1660 $cm^{-1}$ | a: $R_1$=H, $R_2$=H | 1650 $cm^{-1}$ |
| b: $R_1$=$CH_3$, $R_2$=Ac | 1660 $cm^{-1}$ | b: $R_1$=$CH_3$, $R_2$=H | 1640 $cm^{-1}$ |



| 118 | ν (C=O) | 132 | ν (C=O) |
|---|---|---|---|
| a: $R_1$=H, $R_2$=Ac | 1640 $cm^{-1}$ | b: $R_1$=H, $R_2$=H | 1640 $cm^{-1}$ |
| b: $R_1$=$CH_3$, $R_2$=Ac | 1650 $cm^{-1}$ | b: $R_1$=$CH_3$, $R_2$=H | 1650 $cm^{-1}$ |

Tab.8: Fortsetzung



| 150 | ν (C=O) | 119 | ν (C=O) |
|---|---|---|---|
| a: $R_1$=H, $R_2$=Ac | 1655 $cm^{-1}$ | a: $R_1$=H, $R_2$=H | 1655 $cm^{-1}$ |
| b: $R_1$=$CH_3$, $R_2$=Ac | 1655 $cm^{-1}$ | b: $R_1$=$CH_3$, $R_2$=H | 1655 $cm^{-1}$ |

ausbilden und somit in Form sechs- bzw. siebengliedriger Ringe vorliegen.

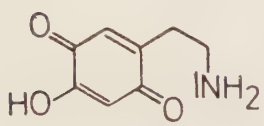
Da keine IR-Spektren in Lösungsmitteln (Verdünnungsreihe) aufgenommen wurden, läßt sich das Vorliegen von intermolekularen Wasserstoffbrücken nicht ausschließen.

1.5.2.8.7. Charge-Transfer-Wechselwirkungen

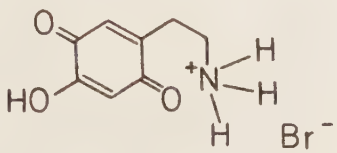
Während die von mir synthetisierten N-Acetyl-chinone alle eine mehr oder weniger intensive gelbe Farbe aufweisen, zeigen alle 2-(N-Aryl-aminoalkyl)-chinone eine rote bis violette Färbung. Sogar die instabilen, nicht isolierbaren Chinone 131 und 133a/b zeigen für kurze Zeit am Anfang der Reaktion eine rote Farbe.

Auch andere Autoren[56-69] haben festgestellt, daß N-acetylierte Naphtho- bzw. Benzochinone oder auch die Salze der nicht acetylierten Chinone gelb gefärbt sind. So konnte

Wehrli et al.[3] das rote Chinon 122 und dessen gelbes Hydrobromid isolieren:



122 (rot)

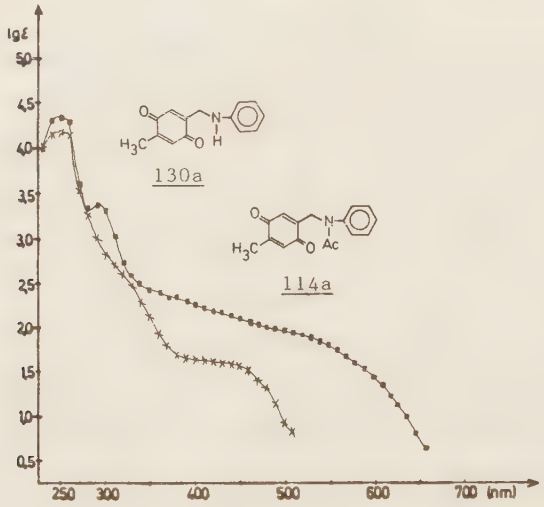


122•HBr (gelb)

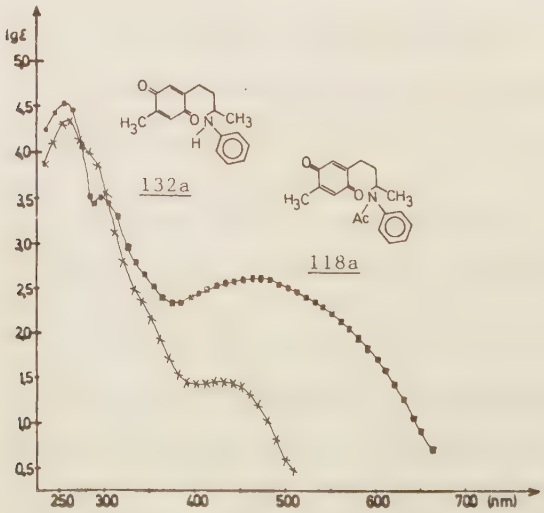
Die von anderen Autoren[56-69] dargestellten aromatischen Amine mit freier N-H-Bindung sind dagegen alle rot bis violett gefärbt. Es werden dabei jeweils Charge-Transfer-Wechselwirkungen gefordert, die zwischen dem aromatischen Ringsystem des Amins und dem chinoiden System stattfinden sollen. Diese Behauptungen werden durch UV-Spektren belegt. So zeigen die von Schubert[67-69] und Staab[65)66)74-77] dargestellten Chinhydrone -wie die von mir synthetisierten Chinone- eine breite CT-Bande im Bereich zwischen 450 und 700 nm. Durch Röntgenstrukturanalyse konnten die Molekülstrukturen und intramolekulare Charge-Transfer-Wechselwirkungen nachgewiesen werden.

Vergleicht man die UV-Spektren der von mir hergestellten 2-(N-Aryl-aminoalkyl)-chinone mit den entsprechenden N-Acetyl-Derivaten, so stellt man fest, daß bei den N-Aryl-chinonen neben den üblichen Chinonbanden der N-Acetylchinone zusätzlich eine breite Bande zwischen 450 und 700 nm auftritt. In Abb. 12 habe ich zum direkten Vergleich die UV-Spektren der N-Aryl-chinone 130a/c, 132a, 134a und 150b und deren N-Acetyl-Derivaten 114a/c, 118a, 116a und 119b dargestellt:

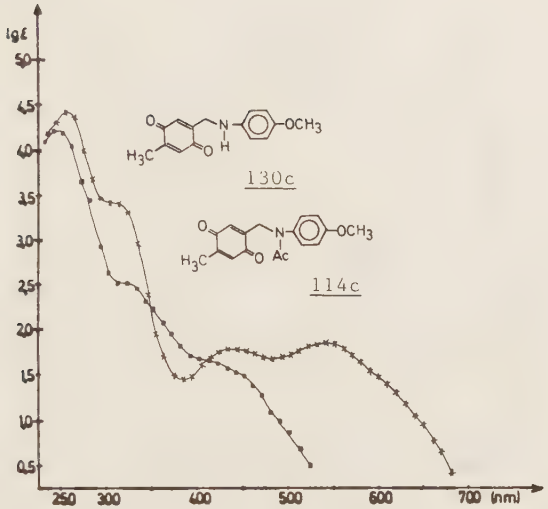
Abb. 12: UV-Spektren der N-Aryl-chinone im Vergleich mit deren Acetylderivaten



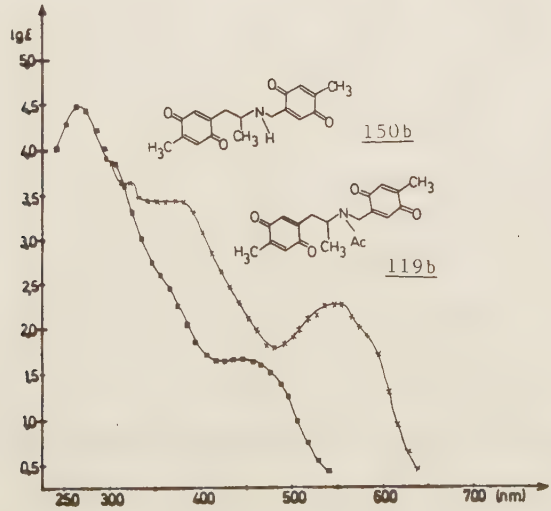

a) UV-Spektren der Verbindungen 130a (■) und 114a (x)



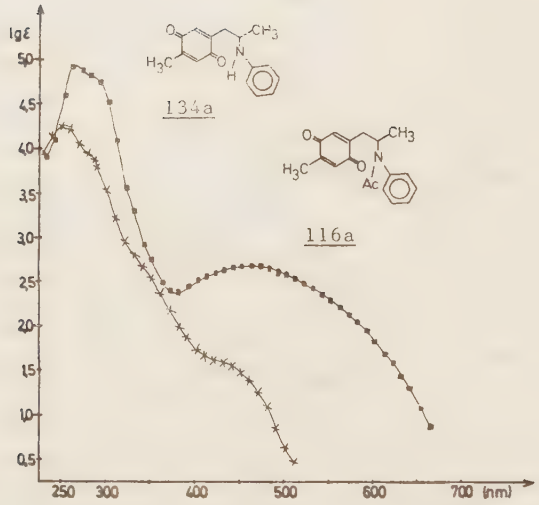

b) UV-Spektren der Verbindungen 132a (■) und 118a (x)




c) UV-Spektren der Verbindungen 130c (x) und 114c (■)

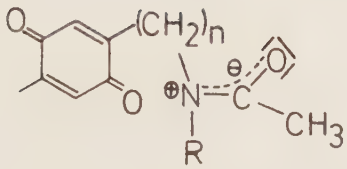



d) UV-Spektren der Verbindungen 150b (x) und 119b (■)



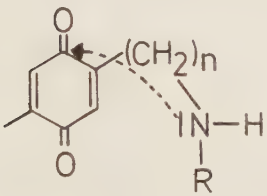

e) UV-Spektren der Verbindungen 134a (■) und 116a (x)

Diese Tatsache stimmt mit den von anderen Autoren[56-69] gemessenen UV-Spektren von Verbindungen, in denen CT-Wechselwirkungen auftreten, überein. Daraus kann man schließen, daß in den von mir dargestellten 2-(N-Aryl-aminoalkyl)-chinonen ebenfalls Charge-Transfer-Wechselwirkungen für die rote Farbe verantwortlich sind.
Ich halte es jedoch für möglich, daß nicht das aromatische Ringsystem der Aminfunktion, sondern das freie Elektronenpaar des Stickstoffs als Elektronendonor und das chinoide System als Elektronenakzeptor fungieren. Sobald nämlich der elektronenziehende Acetylsubstituent am Stickstoff gebunden ist, kann dieser durch die mögliche Mesomerie das freie Elektronenpaar nicht mehr zu Verfügung stellen:

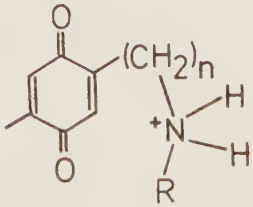


Es finden keine Charge-Transfer-Wechselwirkungen mehr statt, und die Substanz ist nicht mehr rot, sondern gelb gefärbt. Analog können die Chinone in Form ihrer Salze[3)72)], in denen der Stickstoff vierfach koordiniert ist, keine weiteren Elektronen zur Bildung von Charge-Transfer-Wechselwirkungen abgeben. Die Substanzen sind also ebenfalls gelb gefärbt.

(Rot)



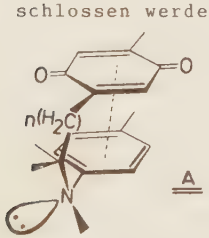
(Gelb)



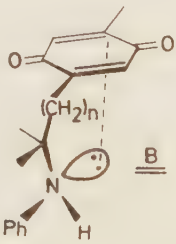
Bestünde jedoch eine Charge-Transfer-Wechselwirkung zwischen dem aromatischen System des Amins und dem chinoiden System, so müßten die N-Acetyl-chinone und die Salze der nicht acetylierten Chinone ebenfalls rot gefärbt sein.Ebenso dürften die intermediär entstehenden instabilen Chinone 131 und 133a/b für den Fall intramolekularer Wechselwirkungen nicht rot gefärbt sein, da diese Substanzen am Stickstoff keinen aromatischen Substituenten gebunden haben.

Auch die rote bzw. violette Farbe der Dichinone 150a/b und

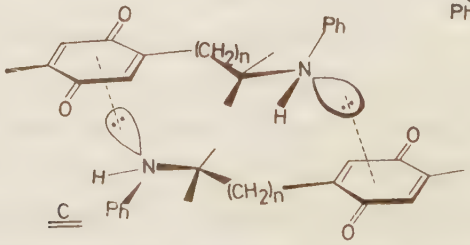
die breite Absorptionsbande zwischen 450 und 650 nm im UV-Spektrum sprechen für die Existenz von Charge-Transfer-Wechselwirkungen. Da jedoch in diesen Molekülen kein aromatisches Ringsystem als Elektronendonor zu Verfügung steht, muß also das freie Elektronenpaar des Stickstoffs als Donor fungieren. Auch die UV-Spektren der elektronenschiebenden Anisidin-Derivate sprechen für diese Form der CT-Wechselwirkungen.
In den von mir dargestellten Molekülen besteht neben der Möglichkeit der Bildung intermolekularer CT-Wechselwirkungen (C) auch die Möglichkeit, intramolekulare CT-Wechselwirkungen auszubilden (A,B). Dabei wird sich aus den o.g. Gründen das chinoide System und das freie Elektronenpaar des Stickstoffs (B) übereinander anordnen, während die Struktur (A) ausgeschlossen werden kann:




A




B




C

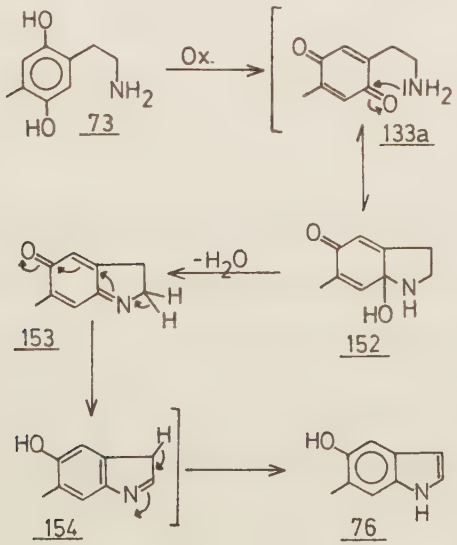
Röntgenstrukturanalysen, die dieses Problem eindeutig lösen könnten, konnten mit den 2-(N-Aryl-aminoalkyl)-chinonen nicht durchgeführt werden, da die Substanzen nicht in geeigneter Form kristallisierten und teilweise zu instabil waren.

## 1.5.2.9. Vergleich der Stabilität und Cyclisierungstendenz der 2-(Aminoalkyl)-chinone

### 1.5.2.9.1. 2-(N-Alkyl-aminoethyl)-chinone

Die durch Oxidation der Hydrochinone 73 und 74 intermediär entstehenden 133a/b, die an der am Anfang der Oxidationsreaktion für kurze Zeit auftretenden roten Farbe zu erkennen sind, stellen sehr instabile, nicht isolierbare Substanzen dar. Durch Cyclisierung entstehen aus diesen Chinonen zwei verschiedene Produkte:

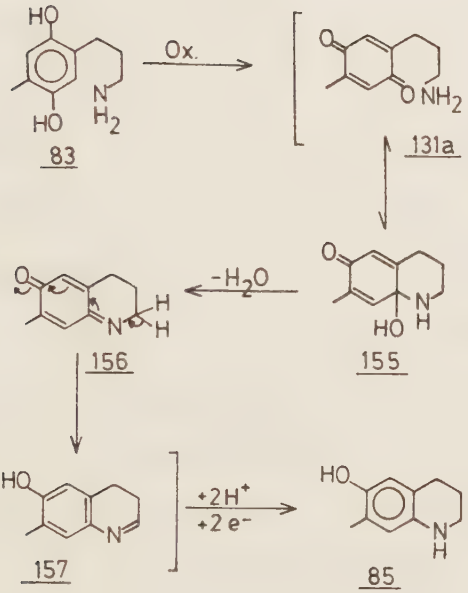
So bildet sich aus dem Hydrochinon 73 sowohl bei katalytischer als auch bei quantitativer Oxidation das Indol 76; dieses könnte durch Cyclisierung des Chinons 133a zum Carbinolamin 152 und anschließende Wasserabspaltung unter Bildung des Chinonimins 153 und Aromatisierung entstanden sein:



Die katalytische Oxidation des Hydrochinons 74 könnte analog zu dem von Kuckländer und Henze[35] formulierten Mechanismus über das Chinon 133b abgelaufen sein, das im Gleichgewicht mit dem entsprechenden Carbinolamin steht (s.S.63). Durch Umlagerung in das Iminiumsalz und Wasserabspaltung entsteht das Indolin 78. Die quantitative Oxidation des Hydrochinons 74 lieferte wie die Oxidation des Indolins mit $Ag_2O$ nicht isolierbare, teerige Produkte.

1.5.2.9.2. 2-(N-Alkyl-aminopropyl)-chinone

Während das Hydrochinon 83 bei der Oxidation ebenfalls eine nicht isolierbare rote Zwischenstufe bildet, die nur kurze Zeit stabil ist und das Chinon 131 darstellen könnte, ist das N-Methyl-Hydrochinon 88 bereits so instabil, daß ich es nicht als Substanz isolieren konnte. Diese Reaktivität des Hydrochinons 88 ist evtl. auf die Erhöhung der Nucleophilie des Stickstoffatoms durch die Methylgruppe zurückzuführen. So kann durch geringste Mengen Oxidationsmittel (z.B. Spuren von Luft) eine Weiterreaktion des Hydrochinons nach dem von Kuckländer und Henze[35] dargestellten Mechanismus hervorgerufen werden. Als Endprodukte der katalytischen Oxidation entstehen aus beiden Hydrochinonen die entsprechenden Tetrahydrochinoline 85 bzw. 89. Dabei könnte das Hydrochinon 83 analog zu dem für die Indolbildung aufgeführten Mechanismus über das Chinon 131 und das Carbinolamin 155, das durch Wasserabspaltung das Chinonimin 156 bildet, entstehen. Aromatisierung und Reduktion liefern das Tetrahydrochinolin 85:




Die Oxidation der Tetrahydrochinoline liefert keine kristallisierbaren Substanzen.

1.5.2.9.3. 2-(N-Aryl-aminoalkyl)-chinone

Im Gegensatz zu den N-Alkylchinonen stellen die bei der Oxidation der N-Aryl-Hydrochinone enstehenden Chinone 150a/b, 130a-c, 132a-c und 134a/b als Basen (!) relativ stabile Substanzen dar, die teilweise über längere Zeit unter Edelgasatmosphäre und tiefen Temperaturen haltbar sind und als kristallisierbare Substanzen isoliert werden können. Die Stabilität ist wahrscheinlich auf die starken Charge-

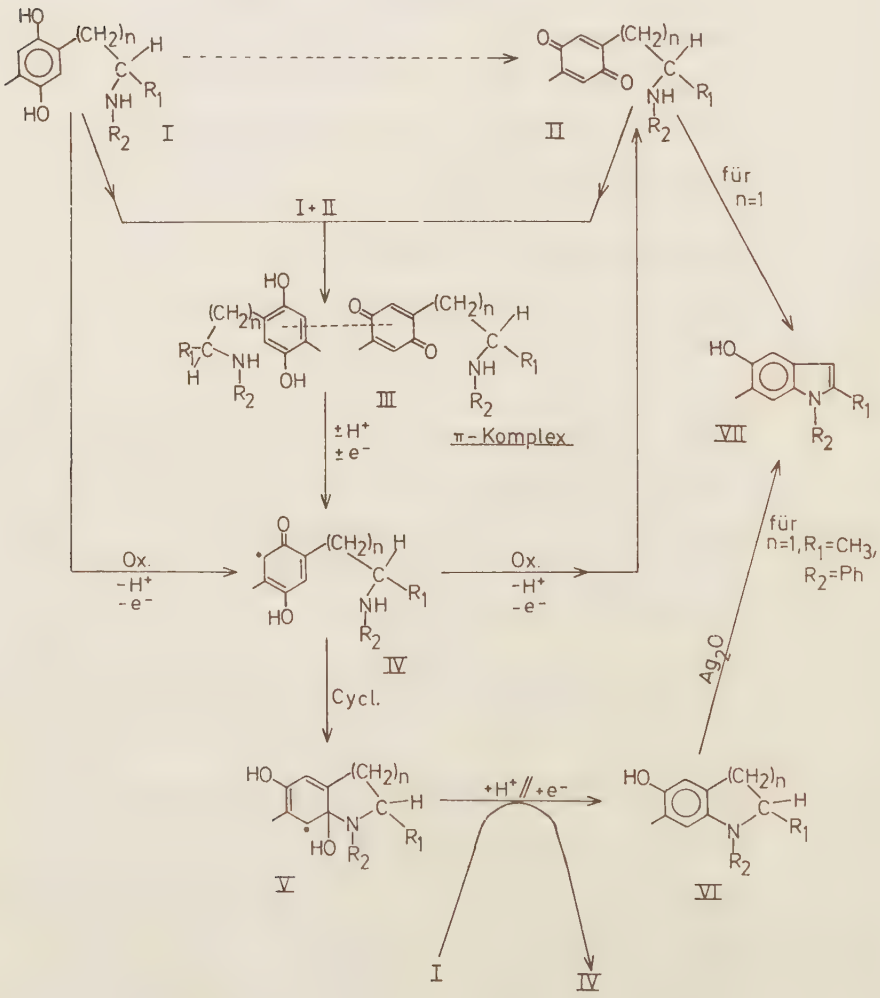
Transfer-Wechselwirkungen zurückzuführen (s.S. 144).
Vergleicht man die Stabilität der 2-(N-Aryl-aminoalkyl)-chinone, so stellt man fest, daß sie in der Reihenfolge der Verbindungen 150a/b > 130a-c > 132a-c > 134a/b > [134c] abnimmt.
Bei den Chinonen 130a-c wird durch die geringe Länge der Seitenkette eine Weiterreaktion durch Cyclisierung, bei der ein Vierringsystem entstehen würde, verhindert. Auch die katalytische Hydrierung der Hydrochinone 71a-c liefert keine Cyclisierungsprodukte.
Die bei der quantitativen Oxidation der Hydrochinone 91a-c entstehenden Chinone 132a-c zeigen ebenfalls geringe Cyclisierungstendenz, da bei diesen Verbindungen das Stickstoffatom der Seitenkette zu weit vom chinoiden System entfernt ist und so eine intramolekulare Reaktion verhindert wird.
Oxidiert man jedoch die Hydrochinone 91a-c mit katalytischen Mengen DDQ, so erhält man die Tetrahydrochinoline 109a-c, die über den beschriebenen Mechanismus (s.S. 51) entstanden sein könnten. Die weitere Oxidation liefert nur teerige Produkte.
Aufgrund der Möglichkeit, durch Cylisierung und Wasserabspaltung ein aromatisches System zu bilden, stellen die Substanzen 134a und 134b sehr instabile Verbindungen dar. Durch die Einführung elektronenschiebender Substituenten und somit steigender Nucleophilie des Stickstoffatoms nimmt die Stabilität innerhalb dieser Gruppe so stark ab, daß sich die Verbindung 134c gar nicht isolieren läßt,und nur als instabile violette Zwischenstufe in Lösung beobachtet werden kann. Das Chinon 134c reagiert sofort unter

Bildung des Indols 112d weiter. Selbst das Toluidin-Derivat 134b mit der verhältnismäßig schwach elektronenschiebenden Methylgruppe ist gegenüber dem Anilin-Derivat 134a recht instabil. Die Stabilität nimmt in dieser Gruppe in der Reihenfolge 134a >> 134b >>>> 134c(nicht isolierbar) ab.
Die katalytische Oxidation der Hydrochinone 79a-c ergibt die Indoline 107a-c, die durch weitere Oxidation in geringer Ausbeute in die Indole 112b-d überführt werden können.
Bei den Verbindungen 150a/b wird durch die sperrigen Substituenten am Stickstoff eine Weiterreaktion verhindert. Sie sind also aus sterischen Gründen relativ stabil.
Die katalytische Oxidation der Hydrochinone 81a/b und 94 liefert die Indoline 108a/b und 111.

Betrachtet man die Tatsachen, daß die N-Aryl-chinone als Basen (!) relativ stabile Verbindungen darstellen, und daß die katalytische Oxidation der entsprechenden Hydrochinone mit DDQ nicht die Chinone, sondern die Indoline bzw. die Tetrahydrochinoline liefert, zeigt sich ein Widerspruch, aus dem sich zwei Fragen ergeben:
a) Sind die Indoline bzw. die Tetrahydrochinoline tatsächlich aus den Chinonen oder aus einer Chinonvorstufe entstanden ?
b) Kann die Entstehung der Indole über die Chinon- oder die Indolinstufe erklärt werden ?

Aufgrund der Tatsache, daß die durch quantitative Oxidation entstehenden N-Aryl-chinone als Basen relativ stabile, kristalline Substanzen darstellen, und daß sowohl die thermische Zersetzung und die Luftoxidation als auch die

Reduktion der Chinone immer Indole als Endprodukte ergab, können die durch katalytische Oxidation hergestellten Indoline bzw. Tetrahydrochinoline nicht aus den Chinonen selbst, sondern nur aus einer Chinonvorstufe entstanden sein.



Eine mögliche Vorstufe könnte ein radikalisches, wahrscheinlich intensiv gefärbtes Semichinon der Form IV darstellen, das entweder durch katalytische Mengen Oxidationsmittel oder durch einen intermediär gebildeten π-Komplex III aus dem Chinon II und dem Hydrochinon I entstanden sein kann (s.S. 149).

Dieses Semichinon kann einerseits durch weitere Oxidation das Chinon II bilden oder durch Reaktion mit dem freien Elektronenpaar des Stickstoffs unter Bildung des Radikals V cyclisieren. Das Radikal V kann durch Aufnahme eines Protons und eines Elektrons, die durch die Oxidation des Hydrochinons I zum Semichinon IV freigegeben werden, unter Bildung des Indolins bzw. des Tetrahydrochinolins VI weiterreagieren.

Je stärker elektronenschiebend nun die Substituenten am Stickstoffatom wirken, desto mehr erhöht sich die Nucleophilie desselben. Es findet eine schnelle Cyclisierung statt. Diese Tatsache könnte auch der Grund dafür sein, daß ich das N-Methyl-Hydrochinon 88 nicht isolieren konnte, sondern nur das Tetrahydrochinolin 89. Das Hydrochinon wird durch geringe Mengen Oxidationsmittel zum Semichinon IV oxidiert, und dieses cyclisiert durch die erhöhte Nucleophilie des Stickstoffs sofort.

Während bei der katalytischen Oxidation immer ein Unterschuß an gebildetem Semichinon IV bzw. Chinon II gegenüber dem Hydrochinon I besteht und diese sofort entweder unter Bildung des π-Komplexes III oder unter Cyclisierung zum Radikal V weiterreagieren können, verläuft die quantitative

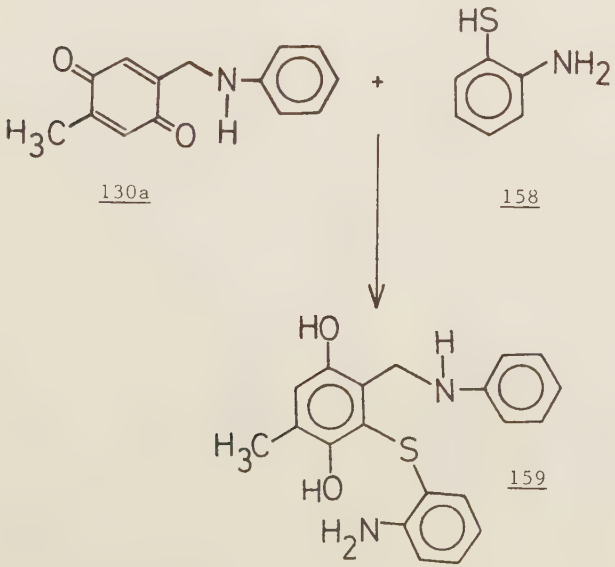
Oxidation anders ab. Hier besteht die Möglichkeit, daß das gebildete Semichinon IV durch weiteres Oxidationsmittel zum Chinon II oxidiert wird. Neben der Menge an Oxidationsmittel spielt die Reaktionsgeschwindigkeit der Oxidation bzw. der Cylisierung eine wichtige Rolle. So läuft bei den Hydrochinonen 73 und 83 die Oxidation unter intermediärer Bildung der Chinone schneller ab, als die Cyclisierung zum Radikal V. Durch Einführung der Methylgruppe am Stickstoff wird die Cyclisierungsgeschwindigkeit aufgrund höherer Nucleophilie des N-Atoms erhöht und es bilden sich die Indoline bzw. Tetrahydrochinoline (kat. Oxidation). Bei der quantitativen Oxidation enstehen wegen der möglichen Weiterreaktion auf der Radikalstufe V polymere Produkte.
Durch Einführung größerer Substituenten am Stickstoff wird die Cyclisierungsgeschwindigkeit aus sterischen Gründen verringert. Es entstehen bei der quantitativen Oxidation der Hydrochinone aus den Semichinonen IV die Chinone II als stabile Verbindungen. Die relativ geringen Ausbeuten zeigen jedoch, daß auch Nebenreaktionen wie die Indolin- und Indolbildung durch Cyclisierung bzw. Zersetzung ablaufen.
Durch Einführung elektronenziehender Substituenten ($Ac^-$) findet keine Cyclisierung mehr statt, sondern es bilden sich in guten Ausbeuten die Chinone.

Als Schlußfolgerung kann man sagen, daß sowohl bei der katalytischen als auch bei der quantitativen Oxidation der Hydrochinone eine instabile Semichinon-Zwischenstufe IV existieren muß. Entscheidend für die weitere Reaktionsfolge ist die entsprechende Oxidations- bzw. Cyclisierungsgeschwindigkeit

des Semichinons. Diese wiederum hängt von der Nucleophilie des Stickstoffs, der Größe der Substituenten am Stickstoffatom und der anwesenden Menge Oxidationsmittel ab.

### 1.5.3. Umsetzung der 2-(N-Phenyl-aminoalkyl)-5-methyl-1,4-benzochinone mit 2-Aminothiophenol

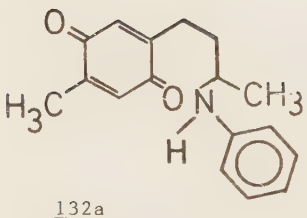
Neben den bisher durchgeführten Reaktionen mit den 2-( Arylaminoalkyl)-chinonen habe ich die Chinone 130a, 132a und 134a mit dem Nucleophil 2-Aminothiophenol 158 umgesetzt. Dabei wollte ich feststellen, ob und in welcher Weise sich das Nucleophil addiert. Nach Zugabe des 2-Aminothiophenols zu dem in Chloroform gelösten Chinon unter Argon entfärbt sich die Lösung innerhalb einer Stunde. Nach der Aufarbeitung der Reaktionsgemische habe ich festgestellt, daß die Chinone 130a und 132a die Addukte 159 und 160 bildeten,




130a 158

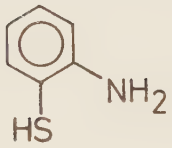



159

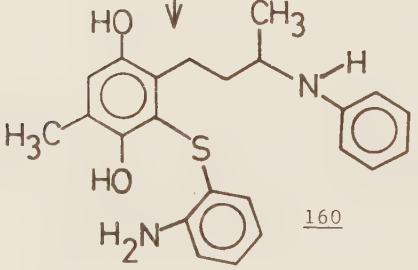


132a

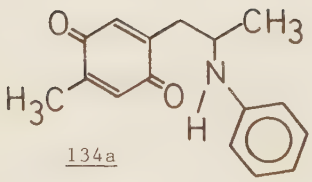
+



158

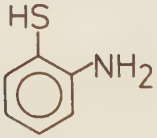


160

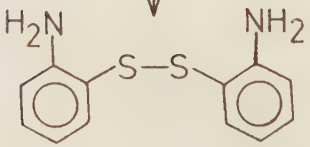


134a

+



158



161

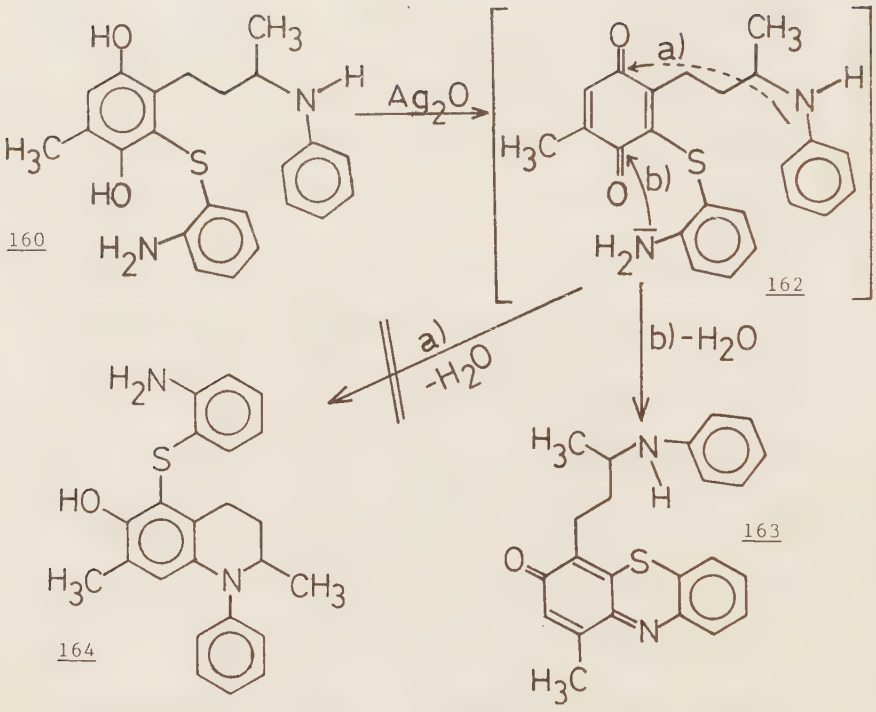
während das Chinon 134a zwar reagiert, jedoch bei der Reaktion neben dem Disulfan 161 nur polymere Öle entstanden, die nicht kristallisiert werden konnten.

Die Verbindungen 159 und 160 stellen luftempfindliche Substanzen dar, die nach einiger Zeit eine rote Farbe annehmen. Den Beweis dafür, daß das Thiophenol in 3-Position und nicht in der ebenfalls möglichen 6-Position addiert wurde, lieferte eine weitere Umsetzung. Dabei oxidierte ich das Hydrochinon 160 mit stöchiometrischen Mengen Silber-I-oxid. Nach der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches konnte ich eine dunkelrote Substanz isolieren, die im $^1$H-NMR-Spektrum die Ar-$\underline{CH}_3$-Gruppe als Dublett aufgespalten zeigt (J= 1,2 Hz). Daraus folgt, daß am benachbarten C-Atom das Proton $\underline{H}^6$ gebunden sein muß und nicht die Aminothiophenol-Gruppe. Möglicherweise tritt aus sterischen Gründen nur eine Addition in 3-Position ein.

Als Reaktionsprodukt können auf zwei verschiedenen Reaktionswegen die folgenden Verbindungen 163 und 164 entstehen:

a) Das Hydrochinon 160 wird durch Silber-I-oxid zum Chinon 162 oxidiert, das durch eine 1,2-Addition des freien Stickstoffelektronenpaares der Alkylseitenkette und anschließender Wasserabspaltung das Chinolin 164 bildet. Dieses sollte jedoch farblos sein und fällt somit als Reaktionsprodukt aus.

b) Das Hydrochinon 160 wird durch $Ag_2O$ zum Chinon 162 oxidiert, das durch nucleophilen Angriff des Aminothiophenolstickstoffs (1,2-Addition) und Wasserabspaltung das Phenothiazinchinon 163 bildet. Dieses sollte wegen der hohen Kon-

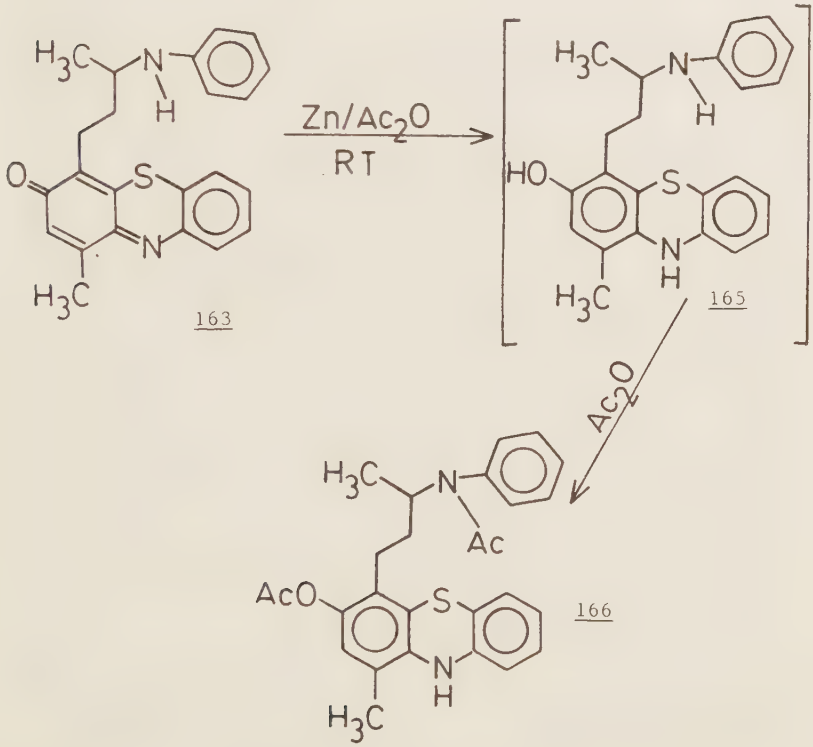



jugation des Systems wie die von mir dargestellte Substanz intensiv rot gefärbt sein.

Die Struktur des Phenothiazinchinons 163 konnte ich durch Umsetzung mit Zink/Acetanhydrid bestätigen. Ich erhielt das Diacetat 166, das aus der bei dieser Reaktion intermediär entstandenen Verbindung 165 gebildet worden ist.

Das IR-Spektrum der Verbindung 166 zeigt eine C=O-Bande bei 1750 $cm^{-1}$ ($CH_3$-CO-O-) und eine bei 1640 $cm^{-1}$ ($CH_3$-CO-N-); dabei wurde das Stickstoffatom der Alkylseitenkette acetyliert , und nicht die Phenothiazin-NH-Gruppe, da letztere in ein aromatisches System eingebaut ist, und unter den milden

Reaktionsbedingungen (Raumtemperatur) nur schwer zu acetylieren ist.



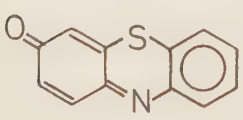

163 165 166

Neben diesem Strukturbeweis habe ich das Phenothiazinchinon 163 durch Elementaranalyse, Massenspektrometrie, IR-, UV- und $^1$H-NMR-Spektroskopie charakterisiert.

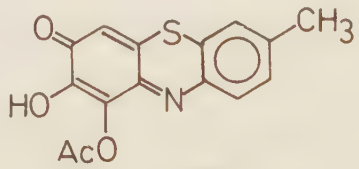
Das IR-Spektrum des Phenothiazins 163 zeigt für die C=O-Funktion des chinoniden Systems eine intensive Bande bei 1630 $cm^{-1}$. Im Verhältnis zu den 2-(Aminoethyl)- und 2-(Aminomethyl)-chinonen 134a/b und 130a-c (1650-1670 $cm^{-1}$) ist dieser Wert um 20-30 $cm^{-1}$ verschoben, und entspricht den Werten der 2-(Aminopropyl)-chinone 132a-c und der N-Acetyl-

chinone (1640 $cm^{-1}$). Daraus resultiert, daß auch in diesem Molekül wegen der Bildung eines instabilen 8-Ring-Systems analog zu den Chinonen 132a-c und 150a/b keine Wasserstoffbrücken ausgebildet werden (s.S. 137).

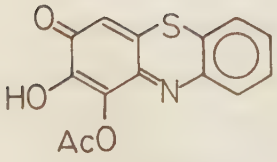
Im Vergleich zu anderen Phenothiazinchinonen (hellrot bis rotbraun gefärbt) ist die Verbindung 163 wesentlich dunkler gefärbt (dunkelrot bis violett). Diese Farbintensivierung könnte man analog zu den 2-(N-Aryl-aminoalkyl)-chinonen auf Charge-Transfer-Wechselwirkungen zwischen dem freien Elektronenpaar des Stickstoffs als Donor und dem chinoiden System als Akzeptor zurückführen. Auch das UV-Spektrum zeigt eine leichte bathochrome Verschiebung des langwelligen Maximums um ca. 10-40 nm gegenüber anderen Phenothiazinchinonen, und spricht somit ebenfalls für CT-Wechselwirkungen. Als Vergleich habe ich in Tab. 9 die UV-Maxima und deren lg ε-Werte einiger Phenothiazinchinone dargestellt:



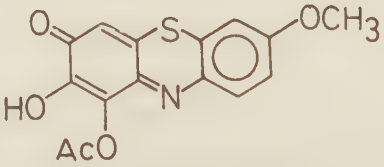

167[78]




169[79]




168[79]



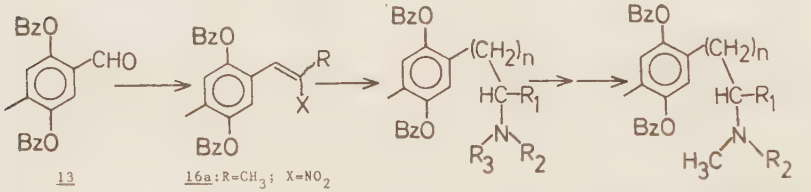

170[79]

Tab. 9: UV-Maxima und lg ε -Werte einiger Phenothiazinchinone

| Verbindung | Farbe | Max.$_1$<br>lg ε | Max.$_2$<br>lg ε | Max.$_3$<br>lg ε | Max.$_4$<br>lg ε | Max.$_5$<br>lg ε | Lsgm. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 163 | rot/violett | 240 nm<br>5,53 | 275 nm<br>5,40 | 285 nm<br>5,38 | 360 nm<br>5,12 | 507 nm<br>4,89 | $CHCl_3$ |
| 167 | rot | 236 nm<br>4,31 | 274 nm<br>4,23 | --- | 362 nm<br>3,96 | 495 nm<br>3,90 | $CH_3CN$ |
| 168 | rot | 244 nm<br>4,41 | --- | 302 nm<br>4,11 | --- | 461 nm<br>4,25 | EtOH |
| 169 | rotbraun | 241 nm<br>4,49 | 275 nm<br>4,17 | 304 nm<br>4,13 | 341 nm<br>3,68 | 470 nm<br>4,37 | EtOH |
| 170 | rot | 240 nm<br>4,17 | --- | 307 nm<br>4,08 | 345 nm<br>3,74 | 494 nm<br>4,19 | EtOH |

## 1.6. Zusammenfassung

Zur Darstellung der 2-(Aminoalkyl)-chinone habe ich den Aldehyd 13 mit CH-aciden Nitro- und Cyanoverbindungen, sowie weiteren CH-aciden Verbindungen umgesetzt und u.a. die Olefine 16a/b, 17a und 19 erhalten. Die Nitroverbindungen 16a/b und das Nitril 17a wurden mit $LiAlH_4$ zu den entsprechenden Ethyl- bzw. Propylaminen 52, 54 und 34a reduziert und in die N-Methyl-Derivate 40 und 57a/b überführt:



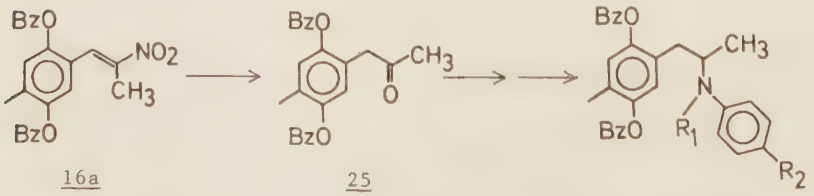

13

16a: R=$CH_3$; X=$NO_2$
b: R=H; X=$NO_2$
17a: R=H; X=CN
19: R=H; X=Ac

52: $R_1$=$R_2$=$R_3$=H; n=1
54: $R_1$=$CH_3$; $R_2$=$R_3$=H; n=1
34a: $R_1$=$R_2$=$R_3$=H; n=2

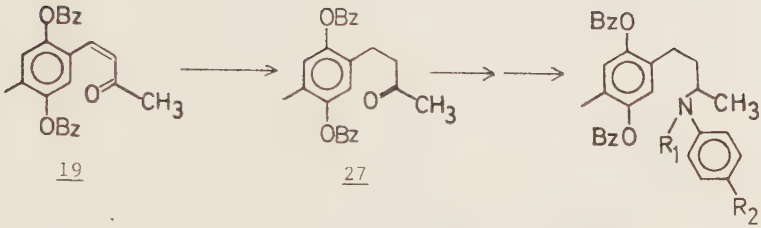
57a: $R_1$=$R_2$=H; $R_3$=$CH_3$; n=1
b: $R_1$=$R_2$=$CH_3$; $R_3$=H; n=1
40: $R_1$=$R_3$=H; $R_2$=$CH_3$; n=2

Die Synthese der N-Phenyl-Amine 62/63 und 46/47 konnte ich aus der Nitroverbindung 16a bzw. aus dem Keton 19 durch Umsetzung der Zwischenprodukte 25 und 27 mit primären aromatischen Aminen und Reduktion der Kondensationsprodukte mit $LiAlH_4$ erreichen:




16a 25

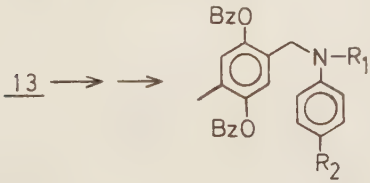
46: $R_1$=H; $R_2$=H, $CH_3$, $OCH_3$
47: $R_1$=Ac; $R_2$=H, $CH_3$, $OCH_3$



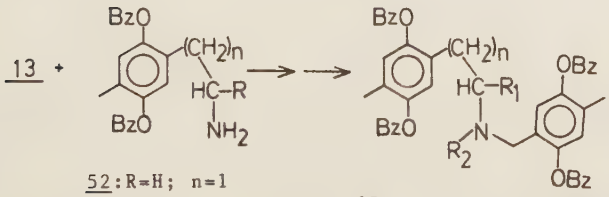
19 27

62:$R_1$=H; $R_2$=H,$CH_3$,$OCH_3$
63:$R_1$=Ac, $R_2$=H,$CH_3$,$OCH_3$

Die Umsetzung des Aldehyds 13 mit primären aromatischen Aminen und mit den von mir dargestellten Aminen 52, 54 und 34a lieferte nach der Reduktion der Kondensationsprodukte mit $LiAlH_4$ die Benzylamine 69a-c, 65a/b und 49:



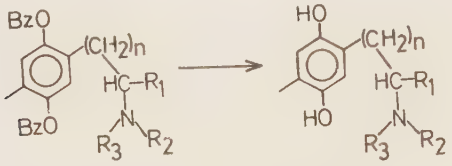
69:$R_1$=H; $R_2$=H,$CH_3$,$OCH_3$
70:$R_1$=Ac; $R_2$=H,$CH_3$,$OCH_3$



52:R=H; n=1
54:R=$CH_3$; n=1
34a:R=H; n=2

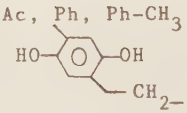
65: $R_1$=H; $R_2$=H,$CH_3$; n=1
66: $R_1$=Ac; $R_2$=H,$CH_3$; n=1
49: $R_1$=$R_2$=H; n=2
50: $R_1$=H; $R_2$=Ac; n=2

Die katalytische Hydrierung der Hydrochinondibenzylether ergab die entsprechenden Aminoalkylhydrochinon-Derivate in Form der freien Basen:



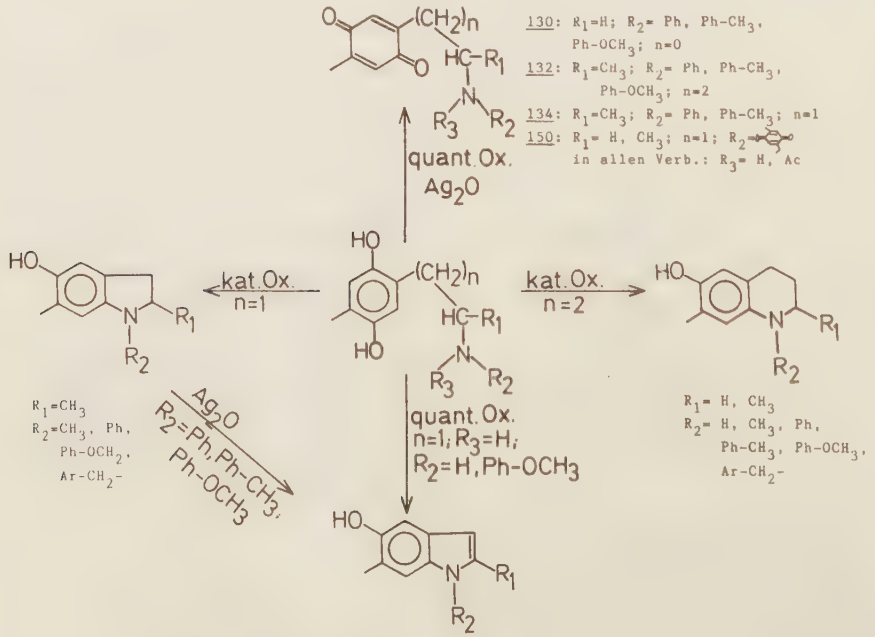
n=0,1,2

$R_1$= H, $CH_3$

$R_2$= H, $CH_3$, Ac, Ph, Ph-$CH_3$, Ph-$OCH_3$, 

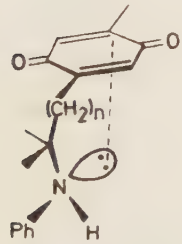
$R_3$= H, Ac

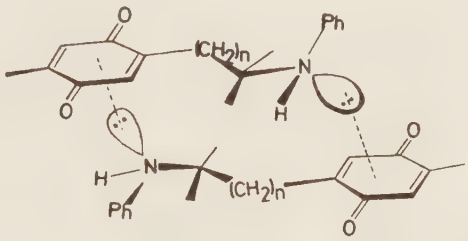
Die Hydrochinon-Derivate habe ich durch katalytische bzw. quantitative Oxidation weiter umgesetzt:



Dabei ist es mir erstmals gelungen, durch quantitative Oxidation die 2-(Aminoalkyl)-chinone 130, 132, 134 und 150 als rote bis violette Feststoffe in Form der freien Basen und deren gelben N-Acetyl-Derivaten, sowie weitere N-Acetyl-chinone zu isolieren.

Die relative Stabilität und die rote Farbe der 2-(Aminoalkyl)-chinone wird auf intra- bzw. intermolekulare Charge-Transfer-Wechselwirkungen zurückgeführt:



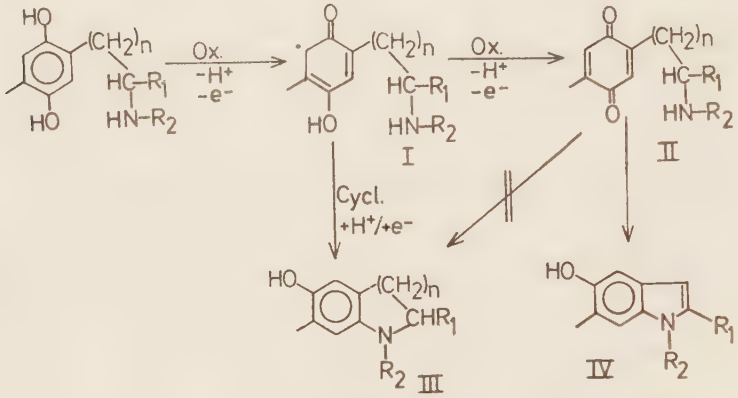




In zwei Fällen führte die quantitative Oxidation direkt zum Indol.

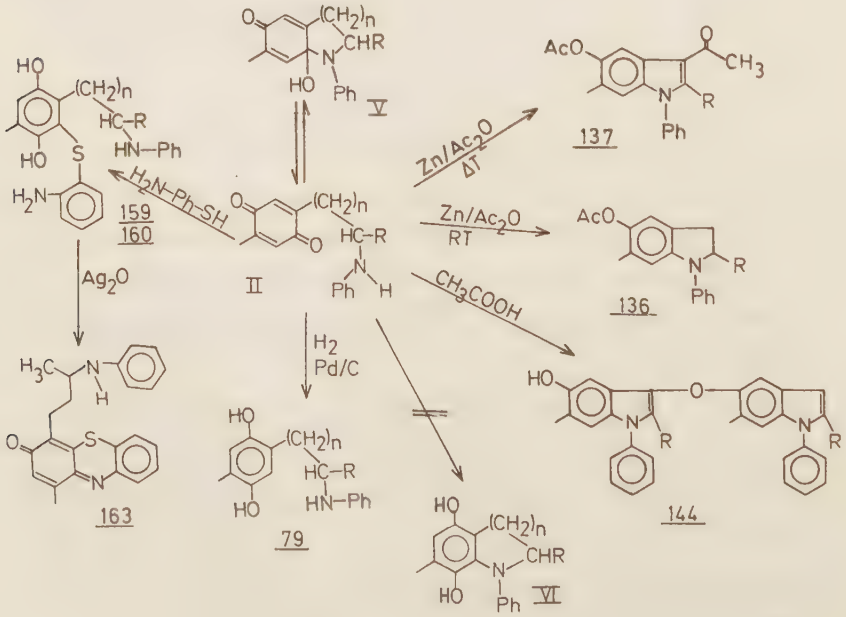
Bei der katalytischen Oxidation der Hydrochinon-Derivate entstanden die Indoline bzw. Tetrahydrochinoline. Die Indoline konnten durch Oxidation in die entsprechenden Indole überführt werden.

Die 2-(N-Aryl-aminoalkyl)-chinone können wegen ihrer relativen Stabilität nicht als Zwischenstufe bei der katalytischen Oxidation zu den 5-Hydroxy-Indolinen bzw. 6-Hydroxy-Tetrahydrochinolinen auftreten. Als Intermediat muß entgegen bisherigen Annahmen durch partielle Oxidation ein radikalisches Semichinon I gebildet werden, das in Abhängigkeit von der

jeweils anwesenden Menge Oxidationsmittel zu III cyclisiert bzw. zu II oxidiert wird:




Da spektroskopisch nur die Existenz der ringoffenen Chinon-Struktur II feststellbar war, habe ich versucht, durch chemische Umsetzungen von II die Bildung des Carbinolamins V nachzuweisen:



Die katalytische Hydrierung zum Hydrochinon 79 bewies ebenfalls das Vorliegen der ringoffenen Form II. Die Additionsreaktion des 2-Aminothiophenols kann sowohl über II als auch über V ablaufen, sodaß keine eindeutige Aussage gemacht werden kann. Das Gleiche gilt für die Bildung des Indolins 136 bei Behandlung mit Zn/Acetanhydrid bei Raumtemperatur.
Die Entstehung des Diindolylethers 144 bei Einwirkung von Essigsäure und die Umsetzung mit Zn/Acetanhydrid in der Siedehitze beweisen dagegen das Durchlaufen der Carbinolamin-Stufe V.
Die Cyclisierung der Chinone II verläuft demnach generell über die Zwischenstufe V.
Ein Ringschluß unter Bildung der Chinon-Derivate VI wurde nie beobachtet.

Für ihre Unterstützung danke ich

insbesondere Frau C. Kuna und Frau G. Zerta für die Hilfe bei der Durchführung der Hydrierungen, für das Messen der UV-Spektren und für die Hilfsbereitschaft bei der Herstellung einiger Ausgangsverbindungen,

Herrn Dr. M. Hemeke und den Mitarbeitern des Instituts für Anorganische Chemie II der Ruhr-Universität Bochum für die Aufnahme der 62 MHz- $^{13}$C-NMR-Spektren,

Herrn Dr. Lohbeck, Henkel AG, für die Zustellung der US-Patentschriften.

Ferner danke ich allen jetzigen und ehemaligen Mitarbeitern des Instituts für Pharmazeutische Chemie, die mich unterstützten und zu einer angenehmen Arbeitsatmosphäre beitrugen.

# E X P E R I M E N T E L L E R

# T E I L

## 2. Experimenteller Teil

### 2.1. Allgemeine Angaben

#### 2.1.1. Schmelzpunktbestimmungen

Die Schmelzpunkte wurden mit einer Linström-Apparatur bestimmt und sind nicht korrigiert.

#### 2.1.2. IR-Spektren

Perkin-Elmer-IR-Spektrometer 177

Alle Werte sind in $\nu$ ($cm^{-1}$) angegeben. Die Substanzen wurden als KBr-Preßlinge vermessen. Unabhängig vom Molekulargewicht war das Mischungsverhältnis 1,1-1,3 mg Substanz zu 300 mg KBr Die aufgeführten Intensitätsangaben sind wie folgt zu interpretieren (Basislinie bei einer Transmission von 80%):

| Symbol | Transmission liegt zwischen |
|---|---|
| weak | 80% und 60% |
| medium | 60% und 30% |
| strong | 30% und 10% |
| very strong | 10% und 0% |
| shoulder | |
| broad | |

#### 2.1.3. Massenspektren

Finigan 3500, Ionisierungsenergie 70 eV.

Die Verdampfungstemperatur und der Druck sind in Klammern angegeben. Die Angabe der rel. Int. erfolgt in (%)

Abkürzung: $M^+$ : Molekülion

#### 2.1.4. $^1$H-NMR-Spektren

60 MHz-Spektren : Hitachi/Perkin-Elmer R-24B

80 MHz-Spektren : Varian CFT 20

Sämtliche Substanzen sind mit Tetramethylsilan (TMS) als innerem Standard vermessen worden. Die Lösungsmittel sind jeweils in Klammern angegeben. Die Angabe der chemischen Verschiebung erfolgt in ppm (δ-Skala).

Abkürzungen :

| | | | |
|---|---|---|---|
| s : Singulett | ; | d : Dublett | |
| t : Triplett | ; | q : Quadruplett | |
| mc : Multiplett | ; | dd : Dublett von Dubletts | |
| dt : Dublett von Tripletts | ; | td : Triplett von Dubletts | |
| tt : Triplett von Tripletts | ; | br : Signale sind breit | |

2.1.5. $^{13}$C-NMR-Spektren

20 MHz-Spektren : Varian CFT 20

62 MHz-Spektren : Bruker WM 250

Sämtliche Substanzen sind mit Tetramethylsilan (TMS) als innerem Standard gemessen worden. Die Lösungsmittel sind jeweils in Klammern angegeben. Die Angabe der chemischen Verschiebung erfolgt in ppm.

Abkürzungen : s.o.

2.1.6. Elementaranalyse

Die Elementaranalysen wurden am Institut für Pharmazeutische Chemie der Universität Düsseldorf durchgeführt.

2.1.7. UV-Spektroskopie

Die UV-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer 550 SE Spektrometer aufgenommen. Die Wellenlängen der Absorptionsmaxima sind in nm angegeben.

## 2.2. Allgemeine Arbeitsvorschriften (AAV)

### 2.2.1. Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid ($LiAlH_4$)(AAV 1)

In einem 500ml Rundkolben,versehen mit Rückflußkühler,Tropftrichter und Magnetrührer werden zu einer Suspension von 5,0 g (0,144 mol) $LiAlH_4$ in 200 ml trockenem Ether langsam bei Zimmertemperatur 20 g der zu reduzierenden Substanz,gelöst in 50 ml Ether,innerhalb einer Stunde getropft. Anschließend rührt man weitere 48 Stunden bei Zimmertemperatur.

Die Lösung wird mit 10 ml Wasser hydrolysiert,der anorganische Rückstand abfiltriert und mehrmals mit Ether nachgewaschen. Das Filtrat wird zur Hälfte eingeengt und über $MgSO_4$ getrocknet.

Beim anschließenden Einleiten von HCl-Gas fallen die Hydrochloride der Amine als weißes Pulver aus und werden aus Isopropanol umkristallisiert.

### 2.2.2. Darstellung der freien Amine (AAV 2)

Zu einem Gemisch aus einer gesättigten Kaliumcarbonatlösung und Ether (jeweils 200 ml) werden 10 g Aminhydrochlorid gegeben und bis zur vollständigen Auflösung des Hydrochlorids gerührt.
Die Etherphase wird über $MgSO_4$ getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Das zurückbleibende Öl wird mit Pentan oder wenig Ether zur Kristallisation gebracht.

### 2.2.3. Darstellung der Schiff'schen Basen (AAV 3)

Eine Lösung aus 0,055 mol Aldehyd bzw. Keton, 0,05 g (0,0003 mol) p-Toluolsulfonsäure und 0,06 mol Amin in 100 ml trockenem Benzol wird 3-5 Stunden am Wasserabscheider gerührt. Anschließend wird über $MgSO_4$ getrocknet und das Lösungsmittel

abdestilliert. Das zurückbleibende Öl wird mit Pentan zur Kristallisation gebracht.

2.2.4. Darstellung der Acetate (AAV 4)

0,001 mol Amin werden mit 20 ml Acetanhydrid 3 Stunden unter Rückfluß gerührt. Überschüssiger Acetanhydrid wird abdestilliert und das zurückbleibende Öl in Petrolether (Siedebereich 60-80°C) aufgenommen. Beim Abkühlen entstehen weiße Kristalle, die mit Ether nachgewaschen werden.

2.2.5. Darstellung der Hydrochinone (a) (AAV 5)

0.025 mol Benzylether werden in 200 ml Tetrahydrofuran gelöst und mit ca. 0,003 mol Pd/C (10% Pd) versetzt. Das Gemisch wird bei Zimmertemperatur und Normaldruck geschüttelt, bis das notwendige Volumen Wasserstoff verbraucht wurde.
Die Palladium-Kohle wird anschließend mit einer Umkehrfritte unter Argon (99,999% Ar) abfiltriert, und das Lösungsmittel bei 40°C im Hochvakuum ($10^{-3}$ Torr) abdestilliert. Das zurückbleibende Öl wird mit Ether zur Kristallisation gebracht.

2.2.6. Darstellung der Hydrochinone (b) (AAV 6)

Analog zur AAV 5 wird eine Lösung aus Benzylether, Tetrahydrofuran und Pd/C hergestellt und diese bei Zimmertemperatur unter Druck (4 atm) geschüttelt, bis kein $H_2$ mehr aufgenommen wird. Die Aufarbeitung erfolgt analog AAV 5.

2.2.7. Umsetzung von Aldehyd __ mit Nitrilen (AAV 7)

3,32 g (0,01 mol) Aldehyd __ werden mit 10 ml Ethanol, 0,01 mol Nitril und 0,5 g (0,009 mol) Natriummethylat versetzt und

3-5 Stunden bei Zimmertemperatur gerührt. Der Niederschlag wird abgefrittet, in einem $CHCl_3/H_2O$-Gemisch aufgenommen und die $CHCl_3$-Phase über $MgSO_4$ getrocknet. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und das Öl aus Ethanol umkristallisiert.

2.2.8. Umsetzungen von Aldehyd mit weiteren CH-aciden Verbindungen (AAV 8)

3,32 g (0,01 mol) Aldehyd __ werden mit 0,01 mol CH-acider Verbindung, 0,5 g (0,006 mol) Ammoniumacetat und 200 ml Benzol versetzt und 4-5 Stunden am Wasserabscheider gerührt. Der ausfallende Feststoff wird abgefrittet und aus Ethanol umkristallisiert.

2.2.9. Umsetzung der Schiff'schen Basen mit Dimethylsulfat (AAV 9)

0,02 Mol Imin werden in 10 ml Benzol gelöst und mit 3,0 g (0,025 mol) Dimethylsulfat versetzt. Man rührt 6 Stunden unter Rückfluß und hydrolysiert danach in der Siedehitze mit 75 ml 80%igem Ethanol. Es wird eine weitere Stunde gerührt und dann zu der Mischung 50 ml 10%ige NaOH gegeben. Das Gemisch wird eine halbe Stunde unter Rückfluß gerührt und anschließend wird das Lösungsmittel abdestilliert. Das zurückbleibende braune Öl wird in Ether aufgenommen, über $MgSO_4$ getrocknet und in die Lösung HCl-Gas eingeleitet. Der ausfallende Niederschlag wird mit Ether gewaschen und aus Isopropanol umkristallisiert.

2.2.10. Umsetzung der Hydrochinone mit katalytischen Mengen DDQ (AAV 10)

1,0 g Hydrochinon werden in 30 ml Aceton gelöst, mit 0,05 g (0,0002 mol) DDQ versetzt und 24 Stunden bei Raumtemperatur unter Argon gerührt. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und

der Rückstand mit Petrolether 140 extrahiert. Das ausfallende Pulver wird mit Ether nachgewaschen.

Oxidation der N-Acetyl-Hydrochinone (AAV 11)

0,5 g Hydrochinon werden in 50 ml Methanol gelöst, mit 0,5 g $Ag_2O$ versetzt und eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und das gelbe Öl aus Petrolether 140 umkristallisiert.

Oxidation der Hydrochinone (AAV 12)

1,0 g Hydrochinon werden in einer Mischung aus 50 ml Aceton und 50 ml Ether gelöst, mit 0,9 g $Ag_2O$ versetzt und eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird bei Raumtemperatur(!) abdestilliert und das rote Öl mit Pentan extrahiert.

Darstellung von Silber-I-oxid aus elementarem Silber

50 g elementares Silber werden in möglichst wenig konzentrierter Salpetersäure gelöst. Diese Lösung wird auf das 10fache Volumen mit Wasser verdünnt und mit einer 20%igen KOH-Lösung bis zur alkalischen Reaktion versetzt. Der ausfallende schwarze Niederschlag wird abfiltriert und mit 15 Liter heißem Wasser nachgewaschen (bis pH = 6,5). Anschließend wird der Rückstand im Trockenschrank bei 150°C getrocknet. Man erhält ca. 45g braunschwarzes Silber-I-oxid, das zur Oxidation verwendet werden kann.

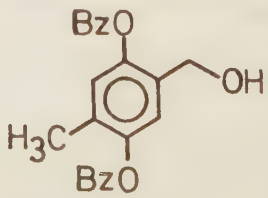
## 2.2. Ausgangsverbindungen

Methylhydrochinon wurde von der Fa. Janssen Chimica, Belgien, bezogen.

Die Verbindungen
Methylhydrochinondibenzylether ( 15 ),
2,5-Dibenzyloxy-4-methyl-benzaldehyd ( 13 ),
2-(2,5-Dibenzyloxy-4-methyl-phenyl)-1-methyl-nitroethen ( 16a ),
2-(2,5-Dibenzyloxy-4-methyl-phenyl)-1-methyl-ethylamin (54)
und dessen Hydrochlorid (54 · HCl) sowie
2-(2,5-Dibenzyloxy-4-methyl-phenyl)-1-methyl-benzaldimino-ethan ( 56b )
wurden nach einer Vorschrift von U.Kuckländer und U.Henze[35] hergestellt.

N,N-Dimethyl-(2,5-dihydroxy-4-methyl-phenyl)-methylamin ( 32 ) und dessen Methoiodid ( 33 ) wurden durch Umsetzen von Methylhydrochinon und N,N-Bis-(dimethylamino)-methan in Ethanol analog zu Troxler et al..[50),52)] hergestellt und aufgearbeitet.

(2,5-Dibenzyloxy-4methyl-phenyl)-methylalkohol ( 12 )[34)]




9,96 g (0,03 mol) Aldehyd 13 werden mit 60 ml Ethanol suspen-

diert und mit 1,35 g (0,036 mol) Natriumborhydrid versetzt. Die Mischung wird 3 Stunden unter Rückfluß gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel abdestilliert und der zurückbleibende Feststoff in einem Ether/Wasser-Gemisch aufgenommen. Die Etherphase wird über $MgSO_4$ getrocknet. Beim Abkühlen fallen weiße Kristalle aus.

Ausbeute: 8,4 g = 84,2% d.Th.

Schmelzpunkt: 97-99°C

Elementaranalyse: $C_{22}H_{22}O_3$ MG : 334,19

Ber.: C 79,04 H 6,59

Gef.: C 78,82 H 6,61

IR-Spektrum (KBr):

3400m (OH), 3040 m/sh (C-H), 2920 m/sh (C-H), 2860 m/sh (C-H), 1610 w(C=C), 1510 s/sh (C=C), 1450 m/sh, 1410 m, 1390 s/sh, 1300 w, 1220 s, 1200 s/sh, 1110 w, 1080 m, 1050 s, 1030 s, 1020 s, 1000 m/sh, 890 m, 860 m/sh, 740 s/sh, 700 s/sh.

Massenspektrum: (130°C, $10^{-6}$ Torr)

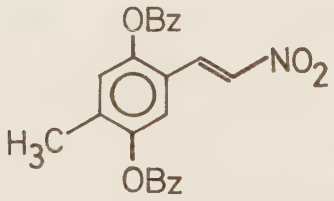
m/z (rel. Int.): 334(6,$M^+$), 304(2), 243(3), 154(3), 149(4), 91(100), 77(8).

$^1$H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$): ( 60 MHz)

| δ/ppm : | | | |
|---|---|---|---|
| 2,22 | (s) | 3H | Ar-$\underline{CH}_3$ |
| 2,35 | (t) | 1H | -$CH_2$-O$\underline{H}$ (austauschbar) J = 7 Hz |
| 4,62 | (d) | 2H | Ar-$\underline{CH}_2$-OH (nach $D_2O$-Austausch s) |
| 4,98 | (s) | 4H | -O-$\underline{CH}_2$-Ph (2x) |
| 6,75 | (s) | 1H | Aryl-$\underline{H}^3$ |
| 6,88 | (s) | 1H | Aryl-$\underline{H}^6$ |
| 7,32 | (s) | 10H | -O-$CH_2$-$\underline{Ph}$ (2x) |

## 2.3. Darstellungsmethoden und physikalische Daten

### 2-(2,5-Dibenzyloxy-4-methyl-phenyl)-nitroethen ( 16b)




20 g (0,06 mol) Aldehyd 13 werden mit 3,0 g (0,038 mol) Ammoniumacetat und 100 ml Nitromethan versetzt und 5 Stunden unter Rückfluß gerührt. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und das zurückbleibende Öl aus 150 ml Nitromethan umkristallisiert. Es fallen orangefarbene Kristalle aus.

Ausbeute: 19,8 g = 88% d.Th., orangefarbene Kristalle

Schmelzpunkt: 128-129°C

Elementaranalyse: $C_{23}H_{21}NO_4$ MG: 375,19

| | | | |
|---|---|---|---|
| Ber.: | C 73,60 | H 5,60 | N 3,73 |
| Gef.: | C 73,46 | H 5,62 | N 3,78 |

IR-Spektrum (KBr):

3060 w (C-H), 3040 w (C-H), 2920 w (C-H), 2880 w, 1630 s, 1610 s (C=C), 1560 w, 1510 s/sh (C=C), 1450 s/sh, 1420 s, 1390 s, 1380 s, 1340 s/sh, 1290 s/sh, 1250 s, 1220 vs, 1200 s, 1170 m, 1080 m, 1040 s, 1030s, 960 m/sh, 920 w,900 w, 870 m, 830 m, 750 m, 740 s, 710 s, 700 m/sh.

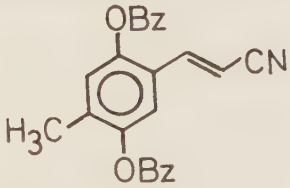
Massenspektrum: ( 150°C, $10^{-6}$ Torr)

m/z (rel. Int.) : 375(28,$M^+$), 329(14), 238(35), 181(7), 167(5), 149(10), 104(5), 91(100), 65(64).

$^1$H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$): (60 MHz)

| δ/ppm: | | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 2,31 | (s) | 3H | Ar-$CH_3$ |
| | 5,05 | (s) | 2H | -O-$CH_2$-Ph |
| | 5,10 | (s) | 2H | -O-$CH_2$-Ph |
| | 6,85 | (s) | 1H | Aryl-H$^3$ |
| | 6,89 | (s) | 1H | Aryl-H$^6$ |
| | 7,37 | (s) | 10H | -O-$CH_2$-Ph (2x) |
| | 7,70 | (d) | 1H | Ar-CH=CH- (AB-System, J= 14 Hz) |
| | 8,15 | (d) | 1H | Ar-CH=CH-$NO_2$ (AB-Syst., J= 14 Hz) |

3-(2,5-Dibenzyloxy-4-methyl-phenyl)-acrylsäurenitril (17a)




Vorschrift: Methode a): AAV 7

3,32 g (0,01 mol) Aldehyd 13

0,50 g (0,009 mol) Natriummethylat

100 ml Acetonitril

Methode b): 1,5 g (0,004 mol) 18a werden im Hochvakuum ($10^{-3}$ Torr) auf 250°C erhitzt. Der zurückbleibende Feststoff wird aus Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute: Methode a): 2,09 g = 58,8% d.Th., hellgelbe Kristalle

Methode b): 1,30 g = 97,7% d.Th.

Schmelzpunkt: 85-87°C

Elementaranalyse: $C_{24}H_{21}NO_2$ MG : 355,22

| | | | |
|---|---|---|---|
| Ber.: | C 81,13 | H 5,92 | N 3,94 |
| Gef.: | C 81,02 | H 6,03 | N 3,67 |

IR-Spektrum (KBr):

3080 w (C-H), 3040 w (C-H), 2920 w (C-H), 2220 s (C≡N), 1610 m/sh (C=C), 1570 w/sh, 1510 s/sh (C=C), 1450 m/sh, 1410 m, 1390 m/sh, 1340 w, 1310 w, 1280 w/sh, 1260 m, 1220 s/sh, 1200 s, 1080 w, 1020 s/sh, 970 m, 930 m/sh, 880 w, 860 w, 820 m, 750 m/sh, 730 m/sh, 700 m.

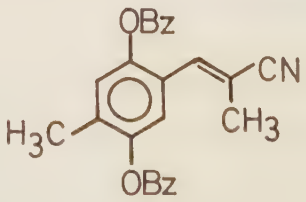
Massenspektrum: (130°C, $10^{-6}$ Torr)

m/z (rel. Int.:) : 355(45,$M^+$), 264(20), 173(5), 136(10), 91(100).

$^1$H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$): (60 MHz)

| δ/ppm : | | | |
|---|---|---|---|
| 2,29 | (s) | 3H | Ar-$CH_3$ |
| 5,01 | (s) | 2H | -O-$CH_2$-Ph |
| 5,03 | (s) | 2H | -O-$CH_2$-Ph |
| 5,87 | (d) | 1H | Ar-CH=CH (AB-System) , J= 15 Hz |
| 6,83 | (s) | 2H | Aryl-$H^3$ und Aryl-$H^6$ |
| 7,38 | (s) | 10H | -O-$CH_2$-Ph (2x) |
| 7,58 | (d) | 1H | -CH=CH-CN (AB-System), J= 15 Hz |

3-(2,5-Dibenzyloxy-4-methyl-phenyl)-2-methyl-acrylsäurenitril (17b)




Vorschrift: AAV 7

3,32 g (0,01 mol) Aldehyd 13

0,50 g (0,009 mol) Natriummethylat

100 ml Propionitril

Ausbeute: 1,80 g = 48,8% d.Th., hellgelbe Kristalle

Schmelzpunkt: 61-63°C

Elementaranalyse: $C_{25}H_{23}NO_2$ MG : 369,26

Ber.: C 81,30 H 6,23 N 3,79

Gef.: C 81,03 H 6,11 N 3,50

IR-Spektrum (KBr):

3040 w (C-H), 2940 w (C-H), 2220 w (C≡N), 1610 w (C=C), 1510 m/sh (C=C), 1450 m/sh, 1410 m, 1380 m, 1290 m, 1220 s, 1200 s, 1110 w, 1080 m, 1050 m, 1020 s/sh, 920 w, 860 s/sh, 740 m/sh, 700 m/sh.

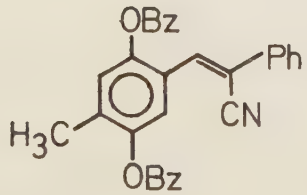
Massenspektrum: ( 130°C, $10^{-6}$Torr) m/z (rel. Int.):

369(3,$M^+$), 334(5),278(1), 243(3), 187(1), 149(5), 91(100).

$^1$H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$): (60 MHz)

| δ/ppm : | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 2,09 | (d) | 3H | -CH=C(CN)$\underline{CH_3}$ | J= 2 Hz |
| 2,28 | (s) | 3H | Ar-$\underline{CH_3}$ | |
| 5,03 | (s) | 4H | -O-$\underline{CH_2}$-Ph (2x) | |
| 6,79 | (s) | 1H | Aryl-$\underline{H}^3$ | |
| 6,89 | (s) | 1H | Aryl-$\underline{H}^6$ | |
| 7,35 | (s) | 10H | -O-$CH_2$-$\underline{Ph}$ (2x) | |
| 7,64 | (s) | 1H | Ar-$\underline{CH}$=C | |

3-(2,5-Dibenzyloxy-4-methyl-phenyl)-2-phenyl-acrylsäurenitril (17c)




Vorschrift: AAV 7

3,32 g (0,01 mol) Aldehyd 13

0,50 g (0,009 mol) Natriummethylat

5 ml Benzylcyanid

Ausbeute: 3,95 g = 91,7% d.Th. , hellgelbe Nadeln

Schmelzpunkt: 109-110°C

Elementaranalyse: $C_{30}H_{25}NO_2$ MG : 431,28

Ber.: C 83,53 H 5,80 N 3,25

Gef.: C 83,25 H 5,75 N 3,19

IR-Spektrum (KBr):

3060 w (C-H), 3040 w (C-H), 2920 w (C-H), 2220 m (C≡N), 1590 m (C=C), 1510 s/sh (C=C), 1450 m/sh, 1420 m, 1390 m, 1360 m, 1310 w, 1280 m/sh, 1220 s, 1200 s, 1080 w, 1030 s/sh, 910 m/sh, 860 m, 760 m, 740 s, 720 m/sh, 690 s, 670 m.

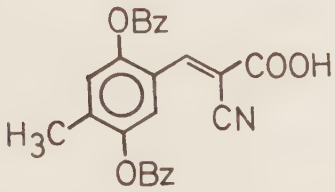
Massenspektrum: (150°C, $10^{-6}$ Torr)

m/z (rel. Int.) : 431(35,$M^+$), 340(20), 250(15), 205(10), 149(10), 126(10), 91(100).

$^1$H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$): (60 MHz)

| δ/ppm | | | |
|---|---|---|---|
| 2,29 | (s) | 3H | Ar-$\underline{CH}_3$ |
| 5,07 | (s) | 2H | -O-$\underline{CH}_2$-Ph |
| 5,13 | (s) | 2H | -O-$\underline{CH}_2$-Ph |
| 6,84 | (s) | 1H | Aryl-$\underline{H}^3$ |
| 7,33 | (s) | 10H | -O-$CH_2$-$\underline{Ph}$ (2x) |
| 7,85 | (s) | 1H | Aryl-$\underline{H}^6$ |
| 7,97 | (s) | 1H | Ar-$\underline{CH}$=C- |

3-(2,5-Dibenzyloxy-4-methyl-phenyl)-2-cyano-acrylsäure (18a )




Vorschrift : Methode a): AAV 8

3,32 g (0,01 mol) Aldehyd 13

0,50 g (0,006 mol) Ammoniumacetat

0,85 g (0,01 mol) Cyanessigsäure

Methode b):

1,5 g (0,003 mol) 18d werden im Hochvakuum ($10^{-3}$ Torr) langsam auf 180-190°C erhitzt. Der zurückbleibende Feststoff wird aus Ethanol umkristallisiert. Es fallen orangefarbene Nadeln aus.

Ausbeute: Methode a): 3,25 g = 81,5% d.Th.

Methode b): 1,10 g = 91,9% d.Th.

Schmelzpunkt: 233-234°C

Elementaranalyse: $C_{25}H_{21}NO_4$ MG : 399,21

Ber.: C 75,19 H 5,26 N 3,51

Gef.: C 75,32 H 5,39 N 3,41

IR-Spektrum (KBr):

3080 m (C-H), 3040 m (C-H), 3000-2500 br (COOH), 2220 (C≡N), 1700 s/sh (C=O), 1580 vs (C=C), 1510 s/sh (C=C), 1470 m, 1420 m/sh, 1380 m/sh, 1260 vs/sh, 1230 vs, 1210 vs, 1190 s, 1170 s, 1020 s/sh, 920 m/sh, 860 m, 770 m, 760 m, 710 vs/sh.

Massenspektrum: (160°C,$10^{-6}$ Torr)

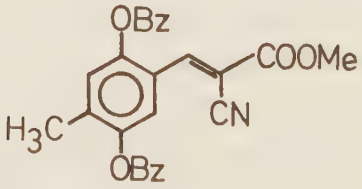
m/z (rel. Int.): 399(15,$M^+$), 354(33), 263(2), 172(2), 91(100), 77(5), 65(19).

$^1$H-NMR-Spektrum (DMSO-$d_6$): (80 MHz)

| δ/ppm: | | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 2,30 | (s) | 3H | Ar-$CH_3$ |
| | 5,07 | (s) | 2H | -O-$CH_2$-Ph |
| | 5,18 | (s) | 2H | -O-$CH_2$-Ph |
| | 7,19 | (s) | 1H | Aryl-$H^3$ |
| | 7,40 | (s) | 10H | -O-$CH_2$-Ph (2x) |
| | 7,88 | (s) | 1H | Aryl-$H^6$ |
| | 8,58 | (s) | 1H | Ar-CH=C- |

kein COOH sichtbar

3-(2,5-Dibenzyloxy-4-methyl-phenyl)-2-cyano-acrylsäuremethylester (18b)




Vorschrift: AAV 7

3,32 g (0,01 mol) Aldehyd 13

0,50 g (0,009 mol) Natriummethylat

0.99 g (0,01 mol) Cyanessigsäuremethylester

Ausbeute: 2,4 g = 75,0% d.Th., gelbe Nadeln

Schmelzpunkt: 135-136°C

Elementaranalyse: $C_{26}H_{23}NO_4$ MG : 413,22

Ber.: C 75,88 H 5,86 N 3,28

Gef.: C 75,85 H 5,66 N 3,29

IR-Spektrum (KBr):

3080 w (C-H), 3040 m (C-H), 2960 w (C-H), 2220 w (C≡N), 1720 vs (C=O), 1600 s (C=C), 1510 s/sh (C=C), 1410 s/sh, 1470m, 1460 m, 1440 s,1420 s, 1400 s, 1390 s, 1370 m, 1300 m/sh, 1280 s,.1260 vs, 1230 vs, 1210 vs, 1190 m, 1170 m, 1080 s, 1020 s/sh, 950 w, 920 m, 900 w, 860 m/sh, 760 m/sh, 710 vs/sh.

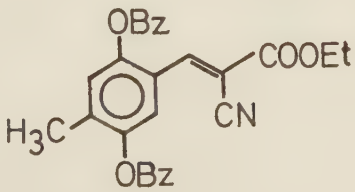
Massenspektrum: (150°C, $10^{-6}$ Torr)

m/z (rel. Int.): 413(30,$M^+$), 352(10), 322(10), 286(10), 231(5), 149(9), 91(100).

$^1$H-NMR-Spektrum ($C_6D_6$): (60 MHz)

| | | | |
|---|---|---|---|
| δ/ppm : | 2,12 | (s) 3H | Ar-$CH_3$ |
| | 3,31 | (s) 3H | -CO-O-$CH_3$ |
| | 4,59 | (s) 2H | -O-$CH_2$-Ph |
| | 5,02 | (s) 2H | -O-$CH_2$-Ph |
| | 6,48 | (s) 1H | Aryl-H$^3$ |
| | 7,13 | (s)10H | -O-$CH_2$-Ph (2x) |
| | 8,19 | (s) 1H | Aryl-H$^6$ |
| | 8,99 | (s) 1H | Ar-CH=C- |

3-(2,5-Dibenzyloxy-4-methyl-phenyl)-2-cyano-acrylsäureethyl-ester ( 18c )



Vorschrift: AAV 7

3,32 g (0,01 mol) Aldehyd 13

0,50 g (0,009 mol) Natriummethylat

1,13 g (0,01 mol) Cyanessigsäureethylester

Ausbeute: 3,6 g = 84,3% d.Th., gelbe Nadeln

Schmelzpunkt: 117-119°C

Elementaranalyse: $C_{27}H_{25}NO_4$ MG : 427,23

Ber.: C 75,68 H 5,86 N 3,28

Gef.: C 75,39 H 5,62 N 3,27

IR-Spektrum (KBr):

3040 w (C-H), 2980 w (C-H), 2860 w, 2220 w (C≡N), 1720 s (C=O), 1590 s (C=C), 1510 m (C=C), 1450 m, 1410 s, 1380 s, 1370 m, 1290 m, 1270 vs/sh, 1230 vs, 1220 s, 1200 s, 1270 s/sh,1090 s, 1040 s, 1030 s/sh, 990 m, 940 m, 910 w, 880 m, 860 m/sh, 760 s/sh, 740 s/sh, 710 s, 700 m.

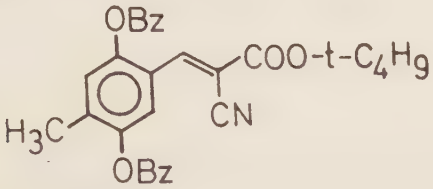
Massenspektrum: (150°C, $10^{-6}$Torr)

m/z (rel. Int.): 427(40,$M^+$), 413(10), 352(15),336(9), 290(5), 245(1), 202(10), 91(100).

$^1$H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$): (60 MHz)

| δ/ppm : | | | |
|---|---|---|---|
| 1,39 | (t) | 3H | $-CO-CH_2-\underline{CH_3}$ |
| 2,32 | (s) | 3H | $Ar-\underline{CH_3}$ |
| 4,36 | (q) | 2H | $-CO-\underline{CH_2}-CH_3$ |
| 5,12 | (s) | 4H | $-O-\underline{CH_2}-Ph$ (2x) |
| 6,85 | (s) | 1H | Aryl-$\underline{H}^3$ |
| 7,38 | (s) | 10H | $-O-CH_2-\underline{Ph}$ (2x) |
| 7,93 | (s) | 1H | Aryl-$\underline{H}^6$ |
| 8,79 | (s) | 1H | $Ar-\underline{CH}=C-$ |

3-(2 5-Dibenzyloxy-4-methyl-phenyl)-2-cyano-acrylsäure-t-butyl-ester (18d)




Vorschrift: AAV 7

3,32 g (0,01 mol) Aldehyd 13

0,50 g (0,009 mol) Natriummethylat

1,41 g (0,01 mol) Cyanessigsäure-t-butylester

Ausbeute: 3,2 g = 70,4% d.Th. , gelbe Nadeln

Schmelzpunkt: 82-83°C

Elementaranalyse: $C_{29}H_{29}NO_4$ MG : 455,25

Ber.: C 76,48 H 6,37 N 3,08

Gef.: C 76,60 H 6,38 N 3,15

IR-Spektrum (KBr):

3060 w (C-H), 3040 w (C-H), 3000 w (C-H), 2980 w (C-H), 2220 w (C≡N), 1710 s (C=O), 1590 s (C=C), 1510 s/sh (C=C), 1460 m/sh, 1420 s, 1400 m, 1390 m, 1370 s/sh, 1310 m, 1290 m, 1280 s, 1260 s, 1230 vs, 1210 s, 1150 s,1080 s, 1040 s, 1030 s, 960 w, 920 w, 860 m, 840 m, 780 w, 770 w, 750 m/sh, 720 m, 700 m.

Massenspektrum: (140°C, $10^{-6}$Torr)

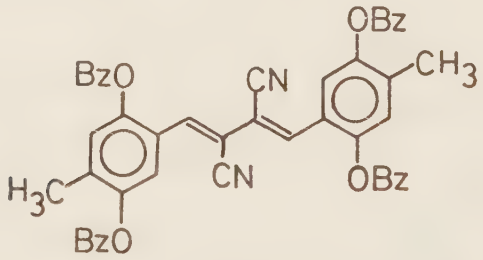
m/z (rel. Int.): 455(10,$M^+$), 399(25), 354(20),308(10), 264(10), 217(2), 149(5), 91(100).

$^1$H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$): (60 MHz)

| δ/ppm: | | | |
|---|---|---|---|
| 1,55 | (s) | 9H | -C-($CH_3$)$_3$ |
| 2,31 | (s) | 3H | Ar-$CH_3$ |
| 5,10 | (s) | 4H | -O-$CH_2$-Ph (2x) |
| 6,84 | (s) | 1H | Aryl-H[3] |

δ/ppm : 7,37 (s) 10H -O-$CH_2$-Ph (2x)
7,92 (s) 1H Aryl-H$^6$
8,68 (s) 1H Ar-CH=C-

1,4-Bis-(2,5-dibenzyloxy-4-methyl-phenyl)-2,3-dicyano 1,3-butadien (18e)




Eine Lösung aus 6,62 g (0,02 mol) Aldehyd 13 , 0,8 g (0,01 mol) Bernsteinsäuredinitril und 0,3 g (0,004 mol) Ammoniumacetat in 100 ml Benzol wird 2-3 Stunden am Wasserabscheider gerührt. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und das zurückbleibende orangefarbene Öl,das bei Ethanolzugabe erstarrt, wird in einem Ether/Wasser-Gemisch aufgenommen. Die Etherphase wird über $MgSO_4$ getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Der zurückbleibende Feststoff wird aus Dimethylformamid umkristallisiert.

Ausbeute: 5,2 g = 73,6% d.Th. , orangefarbene Nadeln

Schmelzpunkt: 222-223°C

Elementaranalyse: $C_{48}H_{40}N_2O_4$ MG : 708,86

Ber.: C 81,25 H 5,69 N 3,95

Gef.: C 79,77 H 5,40 N 3,93

IR-Spektrum (KBr):

3060 w (C-H), 3040 w (C-H), 2920 w (C-H), 2220 w (C≡N), 1590 m (C=C), 1510 m/sh (C=C), 1450 m, 1410 m, 1380 m/sh, 1350 m, 1310 w, 1270 m, 1220 vs, 1200 s, 1120 w, 1080 w, 1040 m, 1030 m/sh, 1000w, 930 w, 910 m, 880 w, 850 m/sh, 770 w, 750 w, 740 s, 700 s/sh, 630 w.

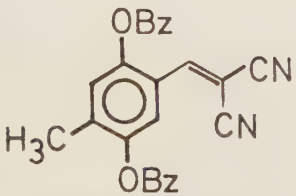
Massenspektrum: (240°C, $10^{-6}$ Torr)

m/z (rel. Int.): 708(1,$M^+$), 617(2), 601(2), 526(1), 435(3), 344(1), 181(5), 91(100), 77(6), 65(13).

$^1$H-NMR-Spektrum (Pyridin-$d_5$): (80 MHz)

| δ/ppm : | | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 2,36 | (s) | 6H | Ar-$\underline{CH_3}$ (2x) |
| | 5,22 | (s) | 4H | -O-$\underline{CH_2}$-Ph (2x) |
| | 5,31 | (s) | 4H | -O-$\underline{CH_2}$-Ph (2x) |
| | 7,11 | (s) | 2H | Aryl-$\underline{H}^{3/3'}$ |
| | 7,39 | (mc) | 20H | -O-$CH_2$-$\underline{Ph}$ (4x) |
| | 8,09 | (s) | 2H | Aryl-$\underline{H}^{6/6'}$ |
| | 8,44 | (s) | 2H | Ar-$\underline{CH}$=C- (2x) |

3-(2,5-Dibenzyloxy-4-methyl-phenyl)-2-cyano-acrylsäurenitril (18f)




Vorschrift: AAV 8

3,32 g (0,01 mol) Aldehyd 13

0,50 g (0,006 mol) Ammoniumacetat

0,66 g (0,01 mol) Malonsäuredinitril

Ausbeute: 3,3 g = 86,8% d.Th., gelbe Kristalle

Schmelzpunkt: 131-132°C

Elementaranalyse: $C_{25}H_{20}N_2O_2$ MG : 380,23

Ber.: C 78,94 H 5,26 N 7,36

Gef.: C 78,92 H 5,44 N 7,18

IR-Spektrum (KBr):

3040 m (C-H), 2960 m (C-H), 2220 s (C≡N), 1610 w (C=C), 1560 s, 1510 s/sh (C=C), 1450 s, 1420 s, 1390m, 1360 m, 1330 m, 1300 m, 1270 m/sh, 1220 vs/sh, 1080 m,1040 m,1030 s, 1000 s/sh, 920 m, 870 m, 840 m, 760 m, 740 m,720 s, 700 s.

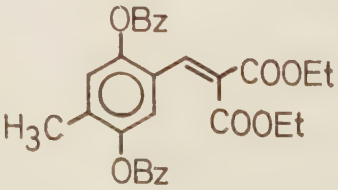
Massenspektrum: (160°C, $10^{-6}$ Torr) m/z (rel. Int.):

380(20,$M^+$), 289(2), 212(2), 198(2), 181(13), 91(100).

$^1$H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$): (60 MHz)

| δ/ppm : | | | |
|---|---|---|---|
| 2,36 | (s) | 3H | Ar-$CH_3$ |
| 5,09 | (s) | 4H | -O-$CH_2$-Ph (2x) |
| 6,89 | (s) | 1H | Aryl-H$^3$ |
| 7,38 | (s) | 10H | -O-$CH_2$-Ph (2x) |
| 7,78 | (s) | 1H | Aryl-H$^6$ |
| 8,19 | (s) | 1H | Ar-CH=C- |

3-(2,5-Dibenzyloxy-4-methyl-phenyl)-2-ethoxycarbonyl-acrylsäure-ethylester (18g)




Vorschrift: AAV 8

3,32 g (0,01 mol) Aldehyd 13

0,50 g (0,006 mol) Ammoniumacetat

1,60 g (0,01 mol) Malonsäurediethylester

Ausbeute: 2,8 g = 59,1% d.Th., gelbe Nadeln

Schmelzpunkt: 55-57°C

Elementaranalyse: $C_{29}H_{30}O_6$ MG : 474,23

Ber.: C 73,42 H 6,33

Gef.: C 73,45 H 6,40

IR-Spektrum (KBr):

3080 w (C-H), 3040 w (C-H), 2980 m (C-H), 2900 m (C-H), 1740 s/sh (C=O), 1690 vs (C=O), 1610 m (C=C), 1510 s/sh (C=C), 1460 m/sh, 1420 s, 1390 s/sh, 1300 s, 1260 vs/sh, 1230 vs, 1220 vs, 1200 vs, 1180 m, 1120 w, 1080 s, 1050 s, 1030 s, 910 w, 870 m, 780 w, 740 m/sh, 700 m/sh.

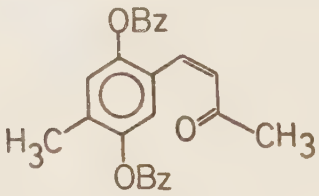
Massenspektrum: (150°C, $10^{-6}$ Torr) m/z (rel. Int.):

474(10,$M^+$), 427(5), 403(5), 383(1),337(10), 292(2), 91(100).

$^1$H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$): (60 MHz)

| δ/ppm: | | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 1.25 | (t) | 3H | -O-$CH_2$-$\underline{CH}_3$ |
| | 1,31 | (t) | 3H | -O-$CH_2$-$\underline{CH}_3$ |
| | 2,26 | (s) | 3H | Ar-$\underline{CH}_3$ |
| | 4,23 | (q) | 2H | -O-$\underline{CH}_2$-$CH_3$ |
| | 4,27 | (q) | 2H | -O-$\underline{CH}_2$-$CH_3$ |
| | 4,95 | (s) | 2H | -O-$\underline{CH}_2$-Ph |
| | 5,05 | (s) | 2H | -O-$\underline{CH}_2$-Ph |
| | 6,78 | (s) | 1H | Aryl-$\underline{H}^3$ |
| | 7,04 | (s) | 1H | Aryl-$\underline{H}^6$ |
| | 7,35 | (s) | 10H | -O-$CH_2$-Ph (2x) |
| | 8,13 | (s) | 1H | Ar-$\underline{CH}$=C- |

4-(2,5-Dibenzyloxy-4-methyl-phenyl)-3-buten-2-on ( 19 )




Zu einer Suspension aus 20 g (0,06 mol) Aldehyd 13 und 100 ml Aceton gibt man 30 ml einer 30%igen NaOH-Lösung und rührt bei Raumtemperatur 3 Stunden. Der Aldehyd geht in Lösung. Der nach einiger Zeit ausfallende Feststoff wird abfiltriert, mit einem $CHCl_3$/Wasser-Gemisch gewaschen und die Chloroformphase über $MgSO_4$ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels bleibt ein gelbes Öl zurück, das aus Cyclohexan umkristallisiert wird.

Ausbeute: 19,2 g = 85,7% d.Th. , gelbes Pulver

Schmelzpunkt: 107-109°C

Elementaranalyse: $C_{25}H_{24}O_3$ MG : 372,47

Ber.: C 80,65 H 6,45

Gef.: C 80,70 H 6,55

IR-Spektrum (KBr):

3060 w (C-H), 3040 m (C-H), 2920 w (C-H), 2860 w (C-H), 1670 s (C=O), 1610 m/sh (C=C), 1510 s/sh (C=C), 1450 m, 1410 m, 1390 m, 1350 w, 1330 w/sh, 1280 m, 1260 s/sh, 1220 s, 1200 s, 1080 w, 1050 s, 1030 m, 990 m/sh, 910 m, 880 m, 860 w,850 m, 740 s, 720 m, 700 s.

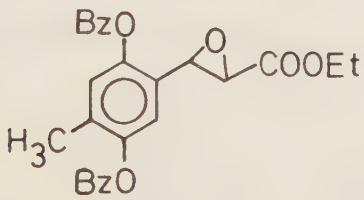
Massenspektrum: (110°C, $10^{-6}$ Torr)

m/z (rel. Int.): 372(3,$M^+$), 330(4), 281(2), 239(4),170(5), 91(100), 77(3), 65(8).

$^1$H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$): (60 MHz)

| δ/ppm | | | | |
|---|---|---|---|---|
| : | 2,29 | (s) | 3H | $\underline{CH_3}$-CO- |
| | 2,32 | (s) | 3H | Ar-$\underline{CH_3}$ |
| | 5,03 | (s) | 2H | -O-$\underline{CH_2}$-Ph |
| | 5,09 | (s) | 2H | -O-$\underline{CH_2}$-Ph |
| | 6,61 | (d) | 1H | Ar-$\underline{CH}$=CH- (AB-System, J=16 Hz) |
| | 6,82 | (s) | 1H | Aryl-$\underline{H}^3$ |
| | 7,04 | (s) | 1H | Aryl-$\underline{H}^6$ |
| | 7,37 | (s) | 10H | -O-$CH_2$-$\underline{Ph}$ (2x) |
| | 7,87 | (d) | 1H | Ar-CH=$\underline{CH}$-CO (AB-System, J=16 Hz) |

3-(2,5-Dibenzyloxy-4-methyl-phenyl)-1,2-epoxypropionsäure-ethylester ( 20 )




Zu einer Lösung von 1,0 g (0,04 mol) Natrium in 30 ml Ethanol gibt man eine Lösung von 3,3 g (0,01 mol) Aldehyd 13 in 50ml Ethanol und kühlt das Gemisch auf -10°C. Dazu tropft man langsam 1,84 g (0,015 mol) Chloressigsäureethylester und rührt 10 Stunden bei Raumtemperatur. Anschließend wird mit Eisessig neutralisiert und das Gemisch in Eiswasser gegossen. Der ausfallende Feststoff wird abgefrittet und in einem $CHCl_3$/Wasser-Gemisch aufgenommen. Die Chloroformphase wird über $MgSO_4$ getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Der zurückbleibende Feststoff wird aus Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute: 3,2 g = 76,6% d.Th. , hellgelbes Pulver

Schmelzpunkt: 85-87°C

Elementaranalyse: $C_{26}H_{26}O_5$ MG : 418,49

Ber.: C 74,64 H 6,22

Gef.: C 74,22 H 5,89

IR-Spektrum (KBr):

3040 m (C-H), 2949 m/sh (C-H), 2860 m (C-H), 1750 s/sh (C=O), 1610 w (C=C), 1510 s/sh (C=C), 1450 m/sh, 1410 s/sh, 1380 s, 1370 m, 1330 s, 1290 m, 1240 s, 1220 s, 1210 vs/sh, 1130 w, 1110 w, 1080 w, 1020 vs/sh, 970 m, 930 m, 890 m, 880 m, 870 m, 850 m, 840 w, 830 w, 780 m, 760 m, 750 m, 730 m, 700 s, 680 m.

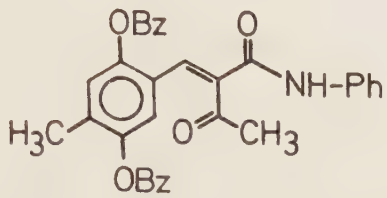
Massenspektrum: (140°C, $10^{-6}$ Torr)

m/z (rel. Int.): 418(2,$M^+$), 327(1),253(3), 236(2), 91(100), 77(3), 65(6).

$^1$H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$): (60 MHz)

| δ/ppm : | | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 1,29 | (t) | 3H | -O-$CH_2$-$\underline{CH_3}$ J=8 Hz |
| | 2,27 | (s) | 3H | Ar-$\underline{CH_3}$ |
| | 3,38 | (d) | 1H | Ar-$\underline{CH}$-CH-CO J = 5 Hz |
| | 4,25 | (q) | 2H | -O-$\underline{CH_2}$-$CH_3$ J= 8 Hz |
| | 4,42 | (d) | 1H | Ar-CH-$\underline{CH}$-CO |
| | 4,99 | (s) | 2H | -O-$\underline{CH_2}$-Ph |
| | 5,03 | (s) | 2H | -O-$\underline{CH_2}$-Ph |
| | 6,70 | (s) | 1H | Aryl-$\underline{H}^3$ |
| | 6,80 | (s) | 1H | Aryl-$\underline{H}^6$ |
| | 7,34 | (s) | 10H | -O-$CH_2$-$\underline{Ph}$ (2x) |

2-Acetyloxy-3-(2,5-dibenzyloxy-4-methyl-phenyl)-acrylsäure-anilid (21)




Vorschrift: AAV 8

3,32 g (0,01 mol) Aldehyd 13

0,50 g (0,006 mol) Ammoniumacetat

1,77 g (0,01 mol) Acetessigsäureanilid

Ausbeute: 2,9 g = 59,0% d.Th. ,orangefarbene Nadeln

Schmelzpunkt: 168-169°C

Elementaranalyse: $C_{32}H_{29}NO_4$ MG : 491,28

Ber.: C 78,21 H 5,91 N 2,85

Gef.: C 77,94 H 6,04 N 2,58

IR-Spektrum (KBr):

3280 m/sh (N-H), 3060 w (C-H), 3040 m (C-H), 2920 w (C-H), 1670 s/sh (C=O), 1650 s/sh (C=O), 1600 s (C=C), 1530 m/sh, 1510 s (C=C), 1440 s, 1410 s, 1390 s/sh, 1320 m, 1280 m/sh, 1250 s/sh, 1230 vs, 1200 s, 1180 m, 1080 w, 1050 m/sh, 1030 m, 960 w, 920 m, 900 w, 760 m, 740 m/sh, 730 m, 700 s.

Massenspektrum: (150°C, $10^{-6}$ Torr)

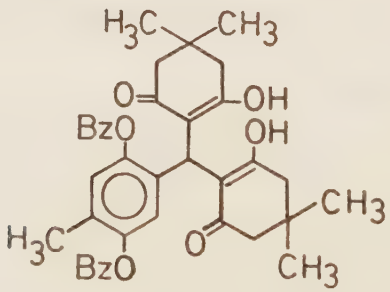
m/z (rel. Int.): 491(15,$M^+$), 400(10),384(14), 357(21), 309(4), 218(14), 183(21), 91(100).

$^1$H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$): (60 MHz)

| δ/ppm: | | | |
|---|---|---|---|
| 2,20 | (s) | 3H | $\underline{CH_3}$-C=O |
| 2,34 | (s) | 3H | Ar-$\underline{CH_3}$ |
| 4,60 | (s) | 2H | -O-$\underline{CH_2}$-Ph |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| δ/ppm : | 5,02 | (s) | 2H | -O-$\underline{CH_2}$-Ph |
| | 6,79 | (s) | 1H | Aryl-$\underline{H}^3$ |
| | 7,13 | (s) | 1H | Aryl-$\underline{H}^6$ |
| | 7,21 | (s) | 5H | -O-$CH_2$-$\underline{Ph}$ |
| | 7,25 | (mc) | 5H | -NH-$\underline{Ph}$ |
| | 7,32 | (s) | 5H | -O-$CH_2$-$\underline{Ph}$ |
| | 7,91 | (s) | 1H | -N-$\underline{H}$ (austauschbar mit $D_2O$) |
| | 8,00 | (s) | 1H | Ar-$\underline{CH}$=C- |

(2,5-Dibenzyloxy-4-methyl-phenyl)-bis-(4,4-dimethyl-2-hydroxy-6-oxo-cyclohex-1-enyl)-methan ( 23 )




Vorschrift: AAV 8

3,32 g (0,01 mol) Aldehyd 13

1,50 g (0,011 mol) Dimedon

0,5 g (0,005 mol) Ammoniumacetat

100 ml Benzol

Ausbeute: 2,9 g = 48,7% d.Th. , hellgelbe Nadeln

Schmelzpunkt: 170-172°C

Elementaranalyse: $C_{38}H_{42}O_6$ MG : 594,75

Ber.: C 76,77 H 7,07

Gef.: C 76,71 H 7,32

IR-Spektrum (KBr):

3040 m/sh (C-H), 2960 m/sh (C-H), 2880 m/sh (C-H), 1620 vs/sh (C=O, C=C), 1510 s/sh (C=C), 1470 m, 1450 m/sh, 1410 m/sh, 1370 s/sh, 1350 s, 1320 m/sh, 1290 m, 1250 m, 1220 s, 1200 s, 1170 m, 1150 m, 1080 w, 1060 m, 1030 s/sh, 910 m/sh, 890 m, 860 m, 830 m, 790 m, 760 m, 740 m, 730 m, 700 m, 660 m.

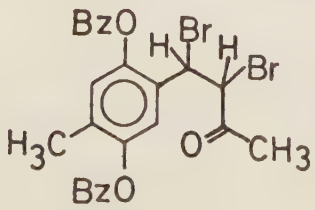
Massenspektrum: (140°C, $10^{-6}$ Torr)

m/z (rel. Int.): 594(1,$M^+$), 485(3), 455(2), 394(3), 364(4), 347(5), 332(5), 240(3), 140(7), 91(100), 77(8), 65(12).

$^1$H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$): (80 MHz)

| δ/ppm | | | | |
|---|---|---|---|---|
| : | 0,93 | (s) | 12H | $\underline{CH_3}$-Dimedon (4x) |
| | 2,10 | (s) | 8H | $(CH_3)_2$-C-$(\underline{CH_2})_2$ Dimedon (2x) |
| | 2,23 | (s) | 3H | Ar-$\underline{CH_3}$ |
| | 4,86 | (s) | 2H | -O-$\underline{CH_2}$-Ph |
| | 4,98 | (s) | 2H | -O-$\underline{CH_2}$-Ph |
| | 5,56 | (s) | 1H | Ar-$\underline{CH}$-$(Dimedon)_2$ |
| | 6,71 | (s) | 1H | Aryl-$\underline{H}^3$ |
| | 6,79 | (s) | 1H | Aryl-$\underline{H}^6$ |
| | 7,37 | (s) | 10H | -O-$CH_2$-$\underline{Ph}$ (2x) |
| | 10,50 | (br) | 2H | -$\underline{OH}$ (2x) (austauschbar) |

4-(2,5-Dibenzyloxy-4-methyl-phenyl)-3,4-dibrombutan-2-on (24)




4,0 g (0,011 mol) Keton 19 werden in 100 ml $CHCl_3$ gelöst und

unter Eiskühlung und Rühren mit 1,76 g (0,011 mol) Brom, gelöst in 100 ml $CHCl_3$, versetzt und 5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und das Öl in Ether aufgenommmen. Beim Abkühlen fällt ein weißes Pulver aus (lichtempfindlich).

Ausbeute: 4,1 g = 70,1% d.Th.

Schmelzpunkt: 112-113°C (Zers.)

Elementaranalyse: $C_{25}H_{24}Br_2O_3$ MG : 532,29

Ber.: C 56,39 H 4,51

Gef.: C 56,63 H 4,23

IR-Spektrum (KBr):

3040 m/sh (C-H), 2920 w/sh (C-H), 1720 s (C=O), 1610 w/sh (C=C), 1510 s/sh (C=C), 1450s/sh, 1420 s, 1380 m, 1360 m/sh, 1330m, 1290 w, 1250 s, 1220 vs, 1200 s/sh, 1150 m, 1080 m, 1050 s, 1030 s, 910 w, 860 m, 740 s, 700 s, 660 m.

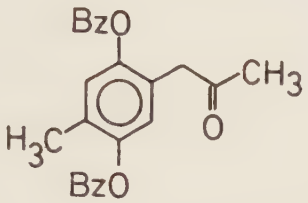
Massenspektrum: (100°C, $10^{-6}$ Torr)

m/z (rel. Int.): 534(2,$M^+$+2), 532(4,$M^+$), 530(2),452(6), 450(6), 410(1), 408(1), 372(8),330(11),320(6),318(6), 281(10),264(11), 239(15), 91(100), 82(13),80(13), 77(10),65(48).

$^1$H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$): (80 MHz)

| δ/ppm | | | | |
|---|---|---|---|---|
| : | 2,26 | (s) | 3H | $\underline{CH_3}$-CO- |
| | 2,36 | (s) | 3H | Ar-$\underline{CH_3}$ |
| | 5,01 | (s) | 2H | -O-$\underline{CH_2}$-Ph |
| | 5,11 | (s) | 2H | -O-$\underline{CH_2}$-Ph |
| | 5,19 | (d) | 1H | Ar-$\underline{CH}$Br-CH- (AB-System,J=12 Hz) |
| | 5,73 | (d) | 1H | -CHBr-$\underline{CH}$Br-CO (AB-System,J=12 Hz) |
| | 6,79 | (s) | 1H | Aryl-$\underline{H}^3$ |
| | 6,84 | (s) | 1H | Aryl-$\underline{H}^6$ |
| | 7,37 | (s) | 10H | -O-$CH_2$-$\underline{Ph}$ (2x) |

3-(2,5-Dibenzyloxy-4-methyl-phenyl)-propan-2-on ( 25a)




10 g (0,025 mol) Nitroverbindung 16a werden in 100 ml Dioxan gelöst,mit 50 ml 6N-HCl gemischt und anschließend langsam mit 10 g (0,153 mol) Zinkstaub versetzt und 4 Stunden unter Rückfluß gerührt. Das Zink wird abfiltriert und wird wie das Filtrat mehrmals mit $CHCl_3$ extrahiert. Die Chloroformphasen werden über $MgSO_4$ getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Das braune Öl wird aus Petrolether 60/80 umkristallisiert.

Ausbeute: 5,3 g = 57,3% d.Th. , weißes Pulver

Schmelzpunkt: 71-72°C

Elementaranalyse: $C_{24}H_{24}O_3$ MG : 360,46

Ber.: C 80,00 H 6,67

Gef.: C 79,77 H 6,62

IR-Spektrum (KBr):

3060 m (C-H), 3040 m (C-H), 2960 m (C-H), 2920 m/sh (C-H), 1720 s (C=O), 1510 s/sh (C=C), 1450 s, 1420 s, 1380 s/sh, 1360 m, 1320 m, 1300 m, 1220 vs/sh, 1200 vs/sh, 1260 m, 1080 m, 1020 vs/sh, 920 m, 880 m, 840 m/sh, 760 s, 750 s, 730 s, 710 s.

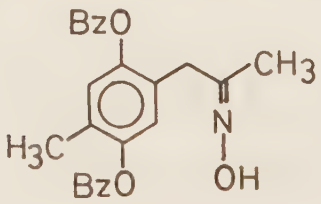
Massenspektrum: (120°C, $10^{-6}$ Torr)

m/z (rel. Int.): 360(1,$M^+$), 318(1), 269(3), 227(3), 178(3), 137(5), 91(100), 77(8), 65(10).

$^1$H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$): (60 MHz)

| δ/ppm | | | | |
|---|---|---|---|---|
| : | 2.00 | (s) | 3H | $\underline{CH_3}$-CO |
| | 2,19 | (s) | 3H | Ar-$\underline{CH_3}$ |
| | 3,58 | (s) | 2H | Ar-$\underline{CH_2}$-CO |
| | 4,92 | (s) | 4H | -O-$\underline{CH_2}$-Ph (2x) |
| | 6,63 | (s) | 1H | Aryl-$\underline{H}^3$ |
| | 6,73 | (s) | 1H | Aryl-$\underline{H}^6$ |
| | 7,28 | (s) | 10H | -O-$CH_2$-$\underline{Ph}$ (2x) |

3-(2,5-Dibenzyloxy-4-methyl-phenyl)-2-propanonoxim (26a)




Zu einer Suspension von 5,0 g (0,013 mol) Nitropropen 16a und 50 ml Eisessig werden langsam 3,0 g (0,046 mol) Zinkstaub gegeben und bei Raumtemperatur 2 Stunden gerührt. Das Zink wird abfiltriert und das Filtrat auf Eiswasser gegeben. Der ausfallende Feststoff wird abfiltriert,getrocknet und aus Cyclohexan umkristallisiert.

Ausbeute: 3,3 g = 68,5% d.Th. , farblose Nadeln

Schmelzpunkt: 123-124°C

Elementaranalyse: $C_{24}H_{25}NO_3$ MG : 375,47

Ber.: C 76,80 H 6,67 N 3,73

Gef.: C 76,88 H 6,62 N 3,43

IR-Spektrum (KBr):

3300-3200 m/br (O-H), 3040 w (C-H), 2940 w (C-H), 2900 w (C-H), 2880 w (C-H), 1610 w (C=C),1510 m/sh (C=C), 1450 m, 1420 m, 1400 s, 1380 s, 1320 m/sh, 1220 vs,1200 vs/sh, 1180 s, 1080 w, 1040 s, 1020 s, 1000 m, 960 m, 920 m/sh, 880 m, 860 m, 760 m, 730 s/sh, 710 s, 690 m, 680 w.

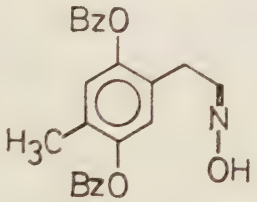
Massenspektrum: (110°C, $10^{-6}$ Torr)

m/z (rel. Int.): 375(1,$M^+$), 284(3),268(2), 252(2), 175(2), 135(6), 91(100), 77(5), 65(11).

$^1$H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$): (60 MHz)

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| δ/ppm : | 1,74 | (s) | 3H | $\underline{CH_3}$-C=N- |
| | 2,20 | (s) | 3H | Ar-$\underline{CH_3}$ |
| | 3,31 | (s) | 2H | Ar-$\underline{CH_2}$-C=N- |
| | 4,91 | (s) | 2H | -O-$\underline{CH_2}$-Ph |
| | 4,94 | (s) | 2H | -O-$\underline{CH_2}$Ph |
| | 6,72 | (s) | 2H | Aryl-$\underline{H}^{3/6}$ |
| | 7,30 | (s) | 10H | -O-$CH_2$-$\underline{Ph}$ (2x) |
| | 8,35 | (br) | 1H | =N-$\underline{OH}$ (austauschbar) |

2-(2,5-Dibenzyloxy-4-methyl-phenyl)-acetaldehydoxim ( 26b )




Zu einer Suspension von 5,0 g (0,013 mol) Nitroethen 16b und 50 ml Eisessig werden langsam 3,0 g (0,046 mol) Zinkstaub

gegeben und bei Raumtemperatur 2 Stunden gerührt. Das Zink wird abfiltriert und das Filtrat auf Eiswasser gegeben. Der ausfallende Feststoff wird abfiltriert, getrocknet und aus Cyclohexan umkristallisiert.

Ausbeute: 3,5 g = 65,9% d.Th. , farblose Nadeln

Schmelzpunkt: 120-122°C

Elementaranalyse: $C_{23}H_{23}NO_3$ MG : 361,44

Ber.: C 76,45 H 6,37 N 3,88

Gef.: C 76,38 H 6,11 N 3,97

IR-Spektrum (KBr):

3300-3200 m/br (O-H), 3040 w (C-H), 2920 w (C-H), 2900 w (C-H), 2880 w (C-H), 1510 m/sh (C=C), 1450 m, 1420 w, 1400 w, 1380 w, 1300 w/sh, 1220 s/sh, 1200 s/sh, 1020 m/sh, 950 w, 910 w, 880 m, 860 m, 750 m, 730 m, 700 m.

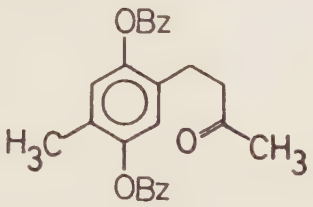
Massenspektrum: (130°C, $10^{-6}$ Torr)

m/z (rel. Int.): 361(1,$M^+$), 343(1), 270(4), 179(4), 149(5), 91(100), 77(39, 65(10).

$^1$H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$): (60 MHz)

| δ/ppm | | | | |
|---|---|---|---|---|
| : | 2,22 | (s) | 3H | Ar-$CH_3$ |
| | 3,70 | (d) | 2H | Ar-$CH_2$-CH=N-OH J=6 Hz |
| | 4,99 | (s) | 4H | -O-$CH_2$-Ph (2x) |
| | 6,75 | (s) | 2H | Aryl-H$^{3/6}$ |
| | 6,81 | (t) | 1H | Ar-$CH_2$-CH=N |
| | 7,31 | (s) | 10H | -O-$CH_2$-Ph (2x) |
| | 7,80 | (br) | 1H | =N-OH (austauschbar) |

4-(2,5-Dibenzyloxy-4-methyl-phenyl)-butan-2-on (27)




15 g (0,04 mol) Butenon 19 werden in 150 ml Tetrahydrofuran gelöst und mit 1,5 g $PtO_2$ versetzt. Das Gemisch wird unter Normaldruck hydriert (Verbrauch $H_2$: 900 ml). Das Lösungsmittel wird abdestilliert und der ölige Rückstand aus Petrolether 60/80 umkristallisiert.

Ausbeute: 12,8 g = 84,9% d.Th. , weißes Pulver

Schmelzpunkt: 64-65°C

Elementaranalyse: $C_{25}H_{26}O_3$ MG : 374,48

Ber.: C 80,21 H 6,95

Gef.: C 80,28 H 7,01

IR-Spektrum (KBr):

3020 m (C-H), 2900 m/sh (C-H), 1710 s/sh (C=O), 1610 m (C=C), 1510 s/sh (C=C), 1450 m, 1400 s/sh, 1350 m, 1310 m, 1280 m, 1220 vs, 1200 s/sh, 1160 m, 1080 m, 1050 s, 1030 m, 1000 m, 860 m, 840 m, 750 m, 730 m/sh, 710 m, 690 m.

Massenspektrum: (60°C, $10^{-6}$ Torr)

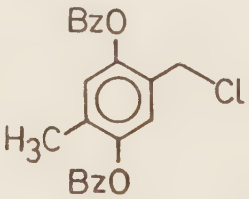
m/z (rel. Int.): 374(2,$M^+$), 283(1), 192(2), 150(3), 91(100), 77(5), 65(9).

$^1$H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$): (80 MHz)

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| δ/ppm : | 2,05 | (s) | 3H | $\underline{CH_3}$-CO- |
| | 2,24 | (s) | 3H | Ar-$\underline{CH_3}$ |
| | 2,78 | (mc) | 4H | Ar-$\underline{CH_2}$-$\underline{CH_2}$-CO |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| δ/ppm : | 5,01 | (s) | 4H | -O-$\underline{CH_2}$-Ph (2x) |
| | 6,74 | (s) | 2H | Aryl-$\underline{H}^{3/6}$ |
| | 7,38 | (s) | 10H | -O-$CH_2$-$\underline{Ph}$ (2x) |

(2,5-Dibenzyloxy-4-methyl-phenyl)-methylchlorid ( 29 )




Eine Suspension aus 2,0 g (0,006 mol) Methylalkohol 12 und 20 ml trockenem Ether wird unter Kühlung tropfenweise mit 5 ml Thionylchlorid versetzt und anschließend 3 Stunden unter Rückfluß gerührt. Das Lösungsmittel und überschüssiges $SOCl_2$ werden abdestilliert und das zurückbleibende braune Öl,das beim Kühlen kristallisiert, wird aus Petrolether 60/80 umkristallisiert.

Ausbeute: 1,7 g = 80,6% d.Th. , beige Kristalle

Schmelzpunkt: 102-103°C

Elementaranalyse: $C_{22}H_{21}ClO_2$ MG : 352,83

Ber.: C 74,89 H 5,96

Gef.: C 74,69 H 5,91

IR-Spektrum (KBr):

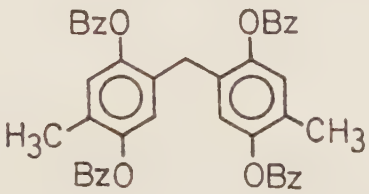
3020 m (C-H), 2900 m (C-H), 2860 m (C-H), 1610 w (C=C), 1510 m (C=C), 1450 m/sh, 1400 m, 1390 m/sh, 1310 w/sh,1260 m, 1220 s, 1200 s, 1180 m, 1150 m, 1080 w, 1020 s/sh, 930 m, 870 m/sh, 750 m/sh, 720 s, 700 m.

Massenspektrum: (130°C, $10^{-6}$ Torr) m/z (rel. Int.):
352(5,$M^+$), 317(2), 279(5), 261(2), 170(5), 149(47), 91(100).

$^1$H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$): (60 MHz)

| δ/ppm : | | | |
|---|---|---|---|
| 2,27 | (s) | 3H | Ar-$\underline{CH}_3$ |
| 4,66 | (s) | 2H | Ar-$\underline{CH}_2$-Cl |
| 4,99 | (s) | 2H | -O-$\underline{CH}_2$-Ph |
| 5,03 | (s) | 2H | -O-$\underline{CH}_2$-Ph |
| 6,78 | (s) | 1H | Aryl-$\underline{H}^3$ |
| 6,91 | (s) | 1H | Aryl-$\underline{H}^6$ |
| 7,36 | (s) | 10H | -O-$CH_2$-$\underline{Ph}$ (2x) |

Bis-(2,5-Dibenzyloxy-4-methyl-phenyl)-methan ( 30 )




1,5 g (0,005 mol) Benzylalkohol 12 werden in 30 ml Ether gelöst und unter Eiskühlung langsam mit 10 ml conc. HCl versetzt. Nach zweistündigem Rühren wird die Etherphase über $MgSO_4$ getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Das zurückbleibende Öl wird aus Petrolether 60/80 umkristallisiert. Es fällt ein weißes Pulver aus.

Ausbeute: 0.8 g = 51,0% d.Th., weißes Pulver

Schmelzpunkt: 111-112°C

Elementaranalyse: $C_{43}H_{40}O_4$ MG : 620,39

Ber.: C 83,23 H 6,45

Gef.: C 83,32 H 6,73

IR-Spektrum (KBr):

3060 w (C-H), 3040 w (C-H), 2929 m (C-H), 2880 w (C-H), 1610 w (C=C), 1580 w, 1510 s/sh (C=C), 1470 w, 1460 s, 1410 s, 1390 s/sh, 1320 w, 1300 w, 1220 s, 1200 vs/sh, 1080 w, 1040 s, 1030 s, 930 m, 870 w, 860 w, 850 m, 840 w, 780 w, 760 m/sh, 740 m/sh, 720 m, 700 s.

Massenspektrum: (150°C, $10^{-6}$Torr)

m/z (rel. Int.): 620(10,$M^+$), 529(5), 502(8),438(10), 414(28), 347(10), 265(49), 256(5), 219(98), 215(29),202(10), 181(77), 176(53),172(97),156(13), 150(79), 130(88), 119(98), 115(78), 100(95), 91(100).

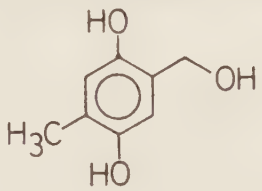
$^1$H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$): (60 MHz)

| | | | |
|---|---|---|---|
| δ/ppm : | 2,25 (s) | 6H | Ar-$\underline{CH}_3$ (2x) |
| | 3.01 (s) | 2H | Ar-$\underline{CH}_2$-Ar |
| | 4,72 (s) | 4H | -O-$\underline{CH}_2$-Ph (2x) |
| | 4,93 (s) | 4H | -O-$\underline{CH}_2$-Ph (2x) |
| | 6,70 (s) | 2H | Aryl-$\underline{H}^3$ und Aryl-$\underline{H}^{3'}$ |
| | 6,73 (s) | 2H | Aryl-$\underline{H}^6$ und Aryl-$\underline{H}^{6'}$ |
| | 7,27 (s) | 20H | -O-$CH_2$-$\underline{Ph}$ (4x) |

$^{13}$C-NMR-Spektrum ($CDCl_3$): (20 MHz)

| | | |
|---|---|---|
| δ/ppm : | 16,34 (q) | Ar-$\underline{C}H_3$ |
| | 16,39 (q) | Ar-$\underline{C}H_3$ |
| | 30,43 (t) | Ar-$\underline{C}H_2$-Ar |
| | 70,36 (t) | -O-$\underline{C}H_2$-Ph (2x) |
| | 70,82 (t) | -O-$\underline{C}H_2$-Ph (2x) |
| | 115,07 (d) | Aryl-$\underline{C}^3$und Aryl-$\underline{C}^{3'}$ |
| | 115,25 (d) | Aryl-$\underline{C}^6$und Aryl-$\underline{C}^{6'}$ |
| | 126,50 (mc) | -O-$CH_2$-$\underline{Ph}$ (4x) |
| | 137,81 (s) | Aryl-$\underline{C}^{1/1'}$ und Aryl-$\underline{C}^{4/4'}$ |
| | 150,56 (s) | -$CH_2$-O-$\underline{C}^{2/2'}$ |
| | 150,84 (s) | -$CH_2$-O-$\underline{C}^{5/5'}$ |

(2,5-Dihydroxy-4-methyl-phenyl)-methylalkohol (31)




Vorschrift: AAV 6

5,0 g (0,015 mol) Methylalkohol 12

0,6 g Pd/C (10% Pd)

200 ml Tetrahydrofuran Verbr. $H_2$: 670 ml

Ausbeute: 1,8 g = 78,1% d.Th., weißes Pulver

Schmelzpunkt: 156-157°C (Zers.)

$C_8H_{10}O_3$ MG : 154,17

IR-Spektrum (KBr):

3600-3100 s/br (O-H), 3020 w (C-H), 2960 m (C-H), 2880 m (C-H), 1610 m (C=C), 1520 m/sh (C=C), 1470 s/sh, 1420 m, 1350 s/sh, 1260 m/sh, 1220 m, 1200 vs/sh, 1160 m, 1100 w, 1040 m, 1020 m, 990 s, 880 s, 870 vs, 860 m, 850 w, 830 m, 760 m, 740 m, 700 m.

Massenspektrum: (100°C, $10^{-6}$ Torr)

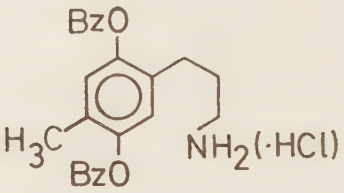
m/z (rel. Int.): 154(37,$M^+$), 136(100), 108(98), 107(45), 91(13), 77(31), 65(37).

$^1$H-NMR-Spektrum (Pyridin-$d_5$): (60 MHz)

| δ/ppm | | | | |
|---|---|---|---|---|
| : | 2,46 | (s) | 3H | Ar-$\underline{CH_3}$ |
| | 5,28 | (s) | 2H | Ar-$\underline{CH_2}$-OH |
| | 6,50 | (br) | 1H | Ar-$CH_2$-$\underline{OH}$ (austauschbar) |
| | 7,09 | (s) | 1H | Aryl-$\underline{H}^3$ |
| | 7,52 | (s) | 1H | Aryl-$\underline{H}^6$ |
| | 10,50 | (br) | 2H | $\underline{OH}$ (2x) (austauschbar) |

3-(2,5-Dibenzyloxy-4-methyl-phenyl)-propylaminhydrochlorid

(34a)




Vorschrift: AAV 1

20 g (0,06 mol) Nitril 17a

5,0 g (0,144 mol) $LiAlH_4$

250 ml Ether

Ausbeute: 13,6 g = 62,5% d.Th. , weißes Pulver

Schmelzpunkt: 143-145°C

Elementaranalyse: $C_{24}H_{28}ClNO_2$ MG : 397,95

Ber.: C 72,45 H 7,04 N 3,52

Gef.: C 72,27 H 6,90 N 3,30

IR-Spektrum (KBr):

3400 m/br (N-H), 3100-2700 m/br ($NH_3^+Cl^-$, C-H), 1610 m (C=C), 1510 s/sh (C=C), 1450 m/sh, 1390 m/sh, 1220 s, 1200 s, 1080 m, 1040 m, 1030 s, 900 w, 880 m, 820 w, 740 s, 700 m.

Massenspektrum: (130°C, $10^{-6}$ Torr)

m/z (rel. Int.): 361(5,$M^+$), 270(9), 179(8), 91(100), 77(5), 65(9).

$^1$H-NMR-Spektrum (DMSO-$d_6$): ( 60 MHz)

| δ/ppm | | | | |
|---|---|---|---|---|
| : | 2,00 | (mc) | 2H | Ar-$CH_2$-$\underline{CH_2}$-$CH_2$- |
| | 2,20 | (s) | 3H | Ar-$\underline{CH_3}$ |
| | 2,69 | (mc) | 2H | Ar-$\underline{CH_2}$-$CH_2$- |
| | 3,55 | (mc) | 2H | Ar-$CH_2$-$CH_2$-$\underline{CH_2}$-N- |
| | 5,08 | (s) | 4H | -O-$\underline{CH_2}$-Ph (2x) |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| δ/ppm : | 6,91 | (s) | 1H | Aryl-$\underline{H}^3$ |
| | 6,99 | (s) | 1H | Aryl-$\underline{H}^6$ |
| | 7,41 | (s) | 10H | -O-$CH_2$-$\underline{Ph}$ (2x) |
| | 8,20 | (br) | 3H | -$\underline{NH_3^+}Cl^-$ (austauschbar) |

Base:

Vorschrift: AAV 2

Schmelzpunkt: 71-73°C

Elementaranalyse: $C_{24}H_{27}NO_2$ MG : 361,49

Ber.: C 79,78 H 7,48 N 3,88

Gef.: C 79,17 H 7,09 N 3,47

IR-Spektrum (KBr):

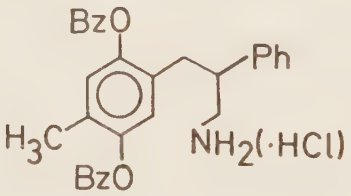
3460 m/sh (N-H), 3060 m (C-H), 3020 m (C-H), 2920 m (C-H), 2860 m/sh (C-H), 1610 m/sh (C=C), 1510 s/sh (C=C), 1450 s/sh, 1400 m, 1390 m, 1320 m, 1220 s, 1200 s/sh, 1080 m, 1040 s/sh, 1020 s/sh, 930 m, 910 m, 860 m/sh, 740 s/sh, 700 s/sh.

Massenspektrum: (100°C, $10^{-6}$ Torr) analog zum Hydrochlorid

$^1$H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$): ( 60 MHz)

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| δ/ppm : | 1,65 | (mc) | 2H | Ar-$CH_2$-$\underline{CH_2}$-$CH_2$- |
| | 1,80 | (mc) | 2H | -$CH_2$-$\underline{NH_2}$ (austauschbar) |
| | 2,21 | (s) | 3H | Ar-$\underline{CH_3}$ |
| | 2,62 | (mc) | 4H | Ar-$\underline{CH_2}$-$CH_2$-$\underline{CH_2}$-N- |
| | 4,94 | (s) | 4H | -O-$\underline{CH_2}$-Ph (2x) |
| | 6,70 | (s) | 2H | Aryl-$\underline{H}^{3/6}$ |
| | 7,29 | (s) | 10H | -O-$CH_2$-$\underline{Ph}$ (2x) |

3-(2,5-Dibenzyloxy-4-methyl-phenyl)-2-phenyl-propylamin-hydrochlorid (34c)




Vorschrift: AAV 1 , 10 Tage unter Rückfluß rühren

4,31 g (0,01 mol) Nitril 17c

2,0 g (0,005 mol) $LiAlH_4$

200 ml Ether

Ausbeute: 1,0 g = 22,8% d.Th. ,weißes Pulver

Schmelzpunkt: 169-171°C

Elementaranalyse: $C_{30}H_{32}ClNO_2$ MG : 474,05 (Base: 437,59)

Ber.: C 75,94 H 6,75 N 2,95

Gef.: C 75,60 H 6,51 N 2,55

IR-Spektrum (KBr):

3250-2500 m/br (C-H, $NH_3^+Cl^-$), 1610 m/sh (C=C), 1510 s/sh (C=C), 1450 m/sh, 1400 s, 1390 m, 1310 w, 1240 m, 1220 s, 1200 s/sh, 1120 w/sh, 1080 m, 1050 m, 1040 m, 1030 m, 1000 m, 980 m, 920 w, 890 w, 840 m, 780 w, 760 m, 740 s, 700 s/sh.

Massenspektrum: (130°C, $10^{-6}$ Torr)

m/z (rel. Int.): 437(2,$M^+$), 346(3), 330(2), 255(3), 239(2), 91(100), 77(5), 65(11).

$^1$H-NMR-Spektrum (DMSO-$d_6$): (60 MHz)

| δ/ppm | | | | |
|---|---|---|---|---|
| : | 2,09 | (s) | 3H | Ar-$CH_3$ |
| | 2,90 | (mc) | 5H | Ar-$CH_2$-CH(Ph)-$CH_2$-N- |
| | 4,90 | (s) | 2H | -O-$CH_2$-Ph |
| | 4,94 | (s) | 2H | -O-$CH_2$-Ph |

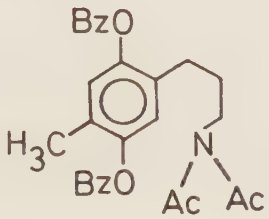
| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| δ/ppm : | 6,81 | (s) | 2H | Aryl-H$^{3/6}$ |
| | 7,19 | (s) | 5H | Ar-$CH_2$-CH-Ph |
| | 7,36 | (s) | 10H | -O-$CH_2$-Ph (2x) |
| | 8,10 | (br) | 3H | -$NH_3^+Cl^-$ (austauschbar) |

Base:

Vorschrift: AAV 2

Die Base stellt ein farbloses,nicht kristallisierbares Öl dar.

N,N-Diacetyl-3-(2,5-dibenzyloxy-4-methyl-phenyl)-propylamin (35a)




Vorschrift: AAV 4

1,5 g (0,004 mol) Amin 34a

20 ml Acetanhydrid

Ausbeute: 1,0 g = 54,1% d.Th. , weiße Kristalle

Schmelzpunkt: 79-81°C

Elementaranalyse: $C_{28}H_{31}NO_4$ MG : 445,56

Ber.: C 75,51 H 6,97 N 3,15

Gef.: C 75,61 H 6,67 N 2,97

IR-Spektrum (KBr):

3040 w (C-H), 2920 w/sh (C-H), 2860 w (C-H), 1710 s/sh (C=O), 1610 w (C=C), 1510 m/sh (C=C), 1450 m/sh, 1410 m, 1370 s/sh, 1330 m, 1290 m, 1270 m, 1260 m, 1250 m, 1220 s, 1200 s, 1170 s,

1080 w, 1020 s/sh, 970 m, 920 w, 880 w, 860 w, 750 m/sh, 730 m, 700 m/sh.

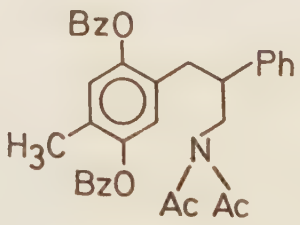
Massenspektrum: ( 170°C, $10^{-6}$ Torr)

m/z (rel. Int.): 445(6,$M^+$), 403(2), 358(5), 312(7), 253(10), 163(12), 91(100), 77(8),65(12),43(6).

$^1$H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$): (60 MHz)

| δ/ppm : | | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 1,93 | (mc) | 2H | Ar-$CH_2$-$CH_2$-$CH_2$- |
| | 2,18 | (s) | 9H | $CH_3$-CO- (2x) und Ar-$CH_3$ |
| | 2,51 | (mc) | 2H | Ar-$CH_2$-$CH_2$- |
| | 3,52 | (mc) | 2H | Ar-$CH_2$-$CH_2$-$CH_2$-N- |
| | 4,93 | (s) | 2H | -O-$CH_2$-Ph |
| | 4,97 | (s) | 2H | -O-$CH_2$-Ph |
| | 6,69 | (s) | 1H | Aryl-H$^3$ |
| | 6,74 | (s) | 1H | Aryl-H$^6$ |
| | 7,35 | (s) | 10H | -O-$CH_2$-Ph (2x) |

N,N-Diacetyl-3-(2,5-dibenzyloxy-4-methyl-phenyl)-2-phenyl-propylamin (35c)




Vorschrift: AAV 4

0,5 g (0,0011 mol) Amin 34c

20 ml Acetanhydrid

Ausbeute: 0,4 g = 67,1% d.Th., weißes Pulver

Schmelzpunkt: 127-129°C

Elementaranalyse: $C_{34}H_{35}NO_4$ MG : 521,66

Ber.: C 78,31 H 6,72 N 2,69

Gef.: C 78,41 H 6,75 N 2,65

IR-Spektrum (KBr):

3040 w/sh (C-H), 2900 w/sh (C-H), 2860 w (C-H), 1700 s/sh (C=O), 1610 w (C=C), 1510 s/sh (C=C), 1450 m/sh, 1410 m, 1370 s/sh, 1320 m, 1260 s, 1220 s, 1200 s, 1170 m, 1150 m, 1080 w, 1040 s, 1030 s, 980 m, 940 w, 920 w, 860 m/sh, 750 m/sh, 700 s.

Massenspektrum: (160°C, $10^{-6}$ Torr)

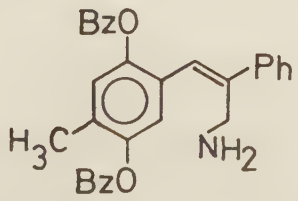
m/z (rel. Int.): 521(2,$M^+$), 479(2), 464(2), 437(2), 430(3), 388(5), 327(5), 225(5), 91(100), 77(5), 65(12),43(12).

$^1$H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$): (60 MHz)

| δ/ppm : | | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 2,04 | (s) | 3H | $\underline{CH_3}$-CO-N- |
| | 2,10 | (s) | 3H | $\underline{CH_3}$-CO-N- |
| | 2,19 | (s) | 3H | Ar-$\underline{CH_3}$ |
| | 2,25 | (mc) | 2H | Ar-$\underline{CH_2}$-CH-(Ph)-$CH_2$- |
| | 3,00 | (mc) | 1H | Ar-$CH_2$-$\underline{CH}$-(Ph)-$CH_2$- |
| | 3,75 | (mc) | 2H | Ar-$CH_2$-CH-(Ph)-$\underline{CH_2}$-N-Ac |
| | 4,95 | (s) | 2H | -O-$\underline{CH_2}$-Ph |
| | 4,99 | (s) | 2H | -O-$\underline{CH_2}$-Ph |
| | 6,75 | (s) | 1H | Aryl-$\underline{H}^3$ |
| | 6,85 | (s) | 1H | Aryl-$\underline{H}^6$ |
| | 7,12 | (mc) | 5H | Ar-$CH_2$-CH-$\underline{Ph}$ |
| | 7,35 | (mc) | 10H | -O-$CH_2$-$\underline{Ph}$ (2x) |

1-(2,5-Dibenzyloxy-4-methyl-phenyl)-2-phenyl-3-aminopropen-(1)

(36)



Vorschrift: AAV 1 ,2 Tage bei Raumtemperatur rühren

20 g (0,046 mol) Nitril 17c

5,0 g (0,144 mol) $LiAlH_4$

200 ml Ether

Beim Einengen der Etherphase fällt ein weißes Pulver aus.

Ausbeute: 5,5 g = 27,3% d.Th.

Schmelzpunkt: 93-95°C

Elementaranalyse: $C_{30}H_{29}NO_2$ MG : 435,56

Ber.: C 82,76 H 6,67 N 3,22

Gef.: C 82,40 H 6,50 N 3,00

IR-Spektrum (KBr):

3440 m (N-H), 3040 m/sh (C-H), 2920 m/sh (C-H), 2840 m (C-H), 1610 m/sh (C=C),1570 m (C=C), 1500 s/sh (C=C), 1450 m/sh, 1400 s, 1380 s, 1320 m, 1280 m, 1220 s, 1200 s/sh, 1080 m, 1050 s, 1030 s, 990 m, 880 m, 850 m, 760 m, 730 s, 700 s/sh.

Massenspektrum: (170°C, $10^{-6}$ Torr)

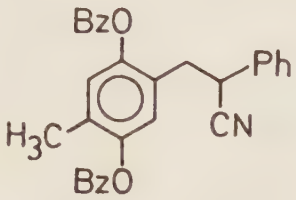
m/z (rel. Int.): 435(2,$M^+$), 344(2), 253(3), 209(6), 105(19), 91(100), 77(3), 65(11).

$^1$H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$): (60 MHz)

| δ/ppm | | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 2,21 | (s) | 3H | Ar-$\underline{CH}_3$ |
| | 3,20 | (br) | 2H | -$\underline{NH}_2$ (austauschbar) |
| | 3,69 | (s) | 2H | Ar-CH=C(Ph)-$\underline{CH}_2$-$NH_2$ |
| : | 4,80 | (s) | 2H | -O-$\underline{CH}_2$-Ph |
| | 5,01 | (s) | 2H | -O-$\underline{CH}_2$-Ph |
| | 6,50 | (s) | 1H | Ar-$\underline{CH}$=C(Ph)-$CH_2$- |
| | 6,70 | (s) | 1H | Aryl-$\underline{H}^3$ |
| | 6,76 | (s) | 1H | Aryl-$\underline{H}^6$ |
| | 7,15 | (s) | 5H | Ar-CH=C-$\underline{Ph}$ |
| | 7,30 | (mc) | 10H | -O-$CH_2$-$\underline{Ph}$ (2x) |

3-(2,5-Dibenzyloxy-4-methyl-phenyl)-2-phenyl-propionitril

( 37 )




Vorschrift: AAV 1

Die Substanz entsteht als Nebenprodukt bei der Herstellung von 34c und kann aus der Mutterlauge durch Umkristallisieren aus Methanol gewonnen weden.

Ausbeute: 0,4 g = 9,2% d.Th. , weißes Pulver

Schmelzpunkt: 69-71°C

Elementaranalyse: $C_{30}H_{27}NO_2$ MG : 433,55

Ber.: C 83,14 H 6,24 N 3,23

Gef.: C 82,89 H 5,99 N 3,01

IR-Spektrum (KBr):

3060 w (C-H), 3040 w (C-H), 2920 w (C-H), 2860 w (C-H), 2240 w (C≡N), 1610 w (C=C), 1510 s/sh (C=C), 1450 m/sh, 1410 m, 1380 m, 1320 w, 1290 w, 1220 s, 1200 vs/sh, 1150 m, 1080 w, 1020 s/sh, 980 m, 920 w, 870 m/sh, 840 m, 750 s, 730 s, 710 s, 700 s, 650 w.

Massenspektrum:(150°C. $10^{-8}$ Torr)

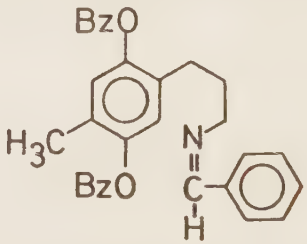
m/z (rel. Int.): 433(4,$M^+$), 362(2), 342(1), 251(2), 225(8), 91(100), 77(21), 65(42).

$^1$H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$): (60 MHz)

| δ/ppm | | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 2,22 | (s) | 3H | Ar-$CH_3$ |
| | 3,05 | (mc) | 2H | Ar-$CH_2$-CH-Ph |
| | 4,10 | (mc) | 1H | Ar-$CH_2$-CH(Ph)-CN |
| | 4,91 | (s) | 2H | -O-$CH_2$-Ph |

| | | | |
|---|---|---|---|
| 4,98 | (s) | 2H | -O-$\underline{CH}_2$-Ph |
| 6,67 | (s) | 1H | Aryl-$\underline{H}^3$ |
| 6,78 | (s) | 1H | Aryl-$\underline{H}^6$ |
| 7,19 | (s) | 5H | Ar-$CH_2$-CH-$\underline{Ph}$ |
| 7,37 | (s) | 10H | -O-$CH_2$-$\underline{Ph}$ (2x) |

3-(2,5-Dibenzyloxy-4-methyl-phenyl)-benzaldiminopropan (38a)




9,0 g (0,025 mol) Amin 34a werden mit 3,0 g (0,028 mol) frisch destilliertem Benzaldehyd eine Stunde bei 100°C erhitzt. Überschüssiger Benzaldehyd wird abdestilliert und das zurückbleibende braune Öl mit Ether zur Kristallisation gebracht. Durch Umkristallisieren aus Cyclohexan erhält man ein weißes Pulver.

Ausbeute: 9,5 g = 87,6% d.Th.

Schmelzpunkt: 72-74°C

Elementaranalyse: $C_{31}H_{31}NO_2$ MG : 449,60

Ber.: C 82,85 H 6,90 N 3,12

Gef.: C 82,62 H 6,94 N 3,01

IR-Spektrum (KBr):

3040 w (C-H), 2920 m/sh (C-H), 2860 m/sh (C-H), 1640 m/sh (C=N), 1610 w (C=C), 1570 w (C=C), 1510 m/sh (C=C), 1450 m/sh, 1400 m, 1380 m/sh, 1340 s, 1310 w, 1220 s, 1200 vs, 1020 s/sh, 920 w, 890 w/sh, 860 w/sh, 750 s, 710 m, 690 m.

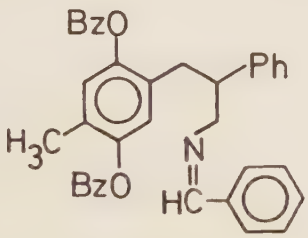
Massenspektrum: ( 120°C, $10^{-6}$ Torr)

m/z (rel. Int.): 449(8,$M^+$),358(5), 267(5),163(10), 118(15), 91(100), 77(5), 65(12).

$^1$H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$): (60 MHz)

| δ/ppm : | | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 1,96 | (mc) | 2H | Ar-$CH_2$-$\underline{CH_2}$-$CH_2$- |
| | 2,21 | (s) | 3H | Ar-$\underline{CH_3}$ |
| | 2,71 | (mc) | 2H | Ar-$\underline{CH_2}$-$CH_2$- |
| | 3,58 | (mc) | 2H | Ar-$CH_2$-$CH_2$-$\underline{CH_2}$-N= |
| | 4,93 | (s) | 4H | -O-$\underline{CH_2}$-Ph (2x) |
| | 6,70 | (s) | 2H | Aryl-$\underline{H}^{3/6}$ |
| | 7,30 | (mc) | 15H | -O-$CH_2$-$\underline{Ph}$ (2x) und -N=CH-$\underline{Ph}$ |
| | 8,12 | (s) | 1H | -N=$\underline{CH}$-Ph |

3-(2,5-Dibenzyloxy-4-methyl-phenyl)-2-phenyl-benzaldimino-propan ( 38b )




1,5 g (0,0034 mol) Amin 34c und 0,6 g (0,006 mol) frisch destillierter Benzaldehyd werden 3 Stunden auf 100°C erhitzt und anschließend wird der überschüssige Benzaldehyd abdestilliert. Das braune Öl wird mit Petrolether 60/80 extrahiert und aus Ether umkristallisiert.

Ausbeute: 0,8 g = 44,4% d.Th. , weißes Pulver

Schmelzpunkt: 48-49°C

Elementaranalyse: $C_{37}H_{35}NO_2$ MG : 525,70

Ber.: C 84,57 H 6,67 N 2,67

Gef.: C 84,47 H 6,51 N 2,91

IR-Spektrum (KBr):

3060 m (C-H), 3020 m (C-H), 2920 m/sh (C-H), 1640 m/sh (C=N),

1610 w (C=C), 1570 w (C=C), 1510 s/sh (C=C), 1450 m, 1400 m, 1380 m/sh, 1310 m/sh, 1220 s, 1200 s/sh, 1080 m, 1050 m, 1030 m/sh, 970 w, 950 w, 850 m, 750 m, 730 s/sh, 700 s/sh.

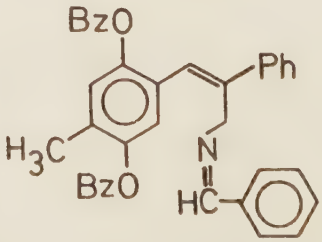
Massenspektrum: ($160^{\circ}C$, $10^{-6}$ Torr)

m/z (rel. Int.): 525(1,$M^+$), 434(2), 419(2),343(3),225(4), 91(100), 77(26), 65(11).

$^1$H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$): (60 MHz)

| δ/ppm | | | | |
|---|---|---|---|---|
| : | 2,13 | (s) | 3H | Ar-$\underline{CH_3}$ |
| | 3,05 | (mc) | 3H | Ar-$\underline{CH_2}$-$\underline{CH}$-$CH_2$-N- |
| | 3,73 | (mc) | 2H | Ar-$CH_2$-CH-$\underline{CH_2}$-N- |
| | 4,76 | (s) | 2H | -O-$\underline{CH_2}$-Ph |
| | 4,90 | (s) | 2H | -O-$\underline{CH_2}$-Ph |
| | 6,51 | (s) | 1H | Aryl-$\underline{H}^3$ |
| | 6,65 | (s) | 1H | Aryl-$\underline{H}^6$ |
| | 7,10 | (s) | 5H | Ar-$CH_2$-CH-$\underline{Ph}$ |
| | 7,29 | (mc) | 15H | -O-$CH_2$-$\underline{Ph}$ (2x) und -N=CH-$\underline{Ph}$ |
| | 7,98 | (s) | 1H | -N=$\underline{CH}$-Ph |

1-(2,5-Dibenzyloxy-4-methyl-phenyl)-2-phenyl-3-benzaldimino-propen-(1) (39)




Vorschrift: analog 38c

7,0 g (0,016 mol) Amin 36

2,0 g (0,019 mol) Benzaldehyd

Ausbeute: 1,5 g = 17,9% d.Th. , hellgelbe Kristalle

Schmelzpunkt: 87-88°C

Elementaranalyse: $C_{37}H_{33}NO_2$ MG : 523,68

Ber.: C 84,89 H 6,31 N 2,68

Gef.: C 84,64 H 6,64 N 2,38

IR-Spektrum (KBr):

3060 m (C-H), 3040 m (C-H), 2920 m/sh (C-H), 2860 w (C-H), 1630 w (C=N), 1610 w (C=C), 1510 m/sh (C=C), 1450 m, 1400 m, 1390 m, 1370 m, 1320 w, 1230 s, 1210 m/sh, 1080 w, 1050 m, 1030 m, 980 m, 870 m, 840 m, 790 m, 760 m, 750 s, 730 s, 700 s.

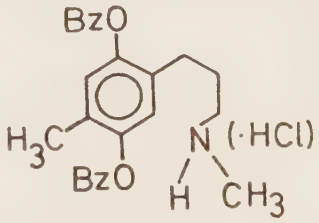
Massenspektrum: (170°C, $10^{-6}$ Torr)

m/z (rel. Int.): 523(9,$M^+$), 432(7), 341(9), 326(5), 235(7), 91(100).

$^1$H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$): (80 MHz)

| δ/ppm : | | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 2,16 | (s) | 3H | Ar-$\underline{CH}_3$ |
| | 4,49 | (s) | 2H | Ar-CH=C(Ph)-$\underline{CH}_2$-N- |
| | 4,74 | (s) | 2H | -O-$\underline{CH}_2$-Ph |
| | 5,01 | (s) | 2H | -O-$\underline{CH}_2$-Ph |
| | 6,71 | (s) | 1H | Aryl-$\underline{H}^3$ |
| | 6,80 | (s) | 1H | Aryl-$\underline{H}^6$ |
| | 7,20 | (mc) | 21H | -O-$CH_2$-$\underline{Ph}$ (2x) und Ar-$C\underline{H}$=C-$\underline{Ph}$ und -N=CH-$\underline{Ph}$ |
| | 8,33 | (s) | 1H | -N=$\underline{CH}$-Ph |

N-Methyl-3-(2,3-dibenzyloxy-4-methyl-phenyl)-propylamin-hydrochlorid (40·HCl)




Vorschrift: AAV 9

8,6 g (0,019 mol) Imin 38a in 10 ml Benzol

3,0 g (0,025 mol) Dimethylsulfat

Ausbeute: 5,2 g = 66,0% d.Th. , weißes Pulver

Schmelzpunkt: 142-144°C

Elementaranalyse: $C_{25}H_{30}ClNO_2$ MG : 411,97

Ber.: C 72,90 H 7,29 N 3,40

Gef.: C 73,15 H 7,21 N 3,33

IR-Spektrum (KBr):

3060 m (C-H), 3040 m (C-H), 3000-2400 s/br ($NH_2^+Cl^-$), 1610 m (C=C), 1510 s/sh (C=C), 1450 m/sh, 1410 s, 1390 s, 1320 m, 1220 s, 1200 vs, 1080 w, 1040 s, 1030 s, 920 w/sh, 860 m, 760 m, 750 m, 740 m, 710 m, 700 m,

Massenspektrum: (140°C, $10^{-6}$ Torr)

m/z (rel. Int.): 375(1,$M^+$), 284(5), 268(5), 193(11), 91(100).

$^1$H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$): (60 MHz)

| δ/ppm | | | | |
|---|---|---|---|---|
| : | 2,08 | (mc) | 2H | Ar-$CH_2$-$CH_2$-$CH_2$- |
| | 2,21 | (s) | 3H | Ar-$CH_3$ |
| | 2,42 | (s) | 3H | -N-$CH_3$ |
| | 2,69 | (mc) | 4H | Ar-$CH_2$-$CH_2$-$CH_2$-N- |
| | 4,95 | (s) | 2H | -O-$CH_2$-Ph |
| | 4,99 | (s) | 2H | -O-$CH_2$-Ph |

| δ/ppm | | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 6,71 | (s) | 1H | Aryl-$\underline{H}^3$ |
| | 6,76 | (s) | 1H | Aryl-$\underline{H}^6$ |
| | 7,32 | (s) | 10H | -O-$CH_2$-$\underline{Ph}$ (2x) |
| | 7,69 | (br) | 2H | -$\underline{NH_2^+}Cl^-$ (austauschbar) |

Base:

Vorschrift: AAV 2

Schmelzpunkt: 85-86°C

Elementaranalyse: $C_{25}H_{29}NO_2$ MG : 375,51

Ber.: C 80,00 H 7,73 N 3,73

Gef.. C 79,25 H 7,47 N 3,67

IR-Spektrum (KBr):

3400 m/br (N-H), 3040 w (C-H), 2920 m/sh (C-H), 2840 m/sh (C-H), 1610 w/sh (C=C), 1510 m/sh (C=C), 1450 m/sh, 1410 m, 1380 m/sh, 1220 s, 1200 s, 1080 w, 1020 m/sh, 920 w, 860 w, 740 m/sh, 700 m.

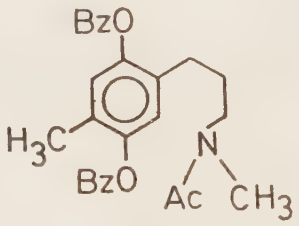
Massenspektrum: (130°C, $10^{-6}$ Torr)

Das Massenspektrum entspricht dem des Hydrochlorids.

$^1$H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$): (60 MHz)

| δ/ppm | | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 1,80 | (mc) | 2H | Ar-$CH_2$-$\underline{CH_2}$-$CH_2$- |
| | 2,21 | (s) | 3H | Ar-$\underline{CH_3}$ |
| | 2,33 | (s) | 3H | -N-$\underline{CH_3}$ |
| | 2,66 | (mc) | 3H | -$CH_2$-$\underline{CH_2}$-$\underline{NH}$- (1H austauschbar) |
| | 4,98 | (s) | 4H | -O-$\underline{CH_2}$-Ph (2x) |
| | 6,72 | (s) | 2H | Aryl-$\underline{H}^{3/6}$ |
| | 7,35 | (s) | 10H | -O-$CH_2$-$\underline{Ph}$ (2x) |

N-Acetyl-N-Methyl-3-(2,5-dibenzyloxy-4-methyl-phenyl) propylamin (41)




Vorschrift: AAV 4

1,0 g (0,0027 mol) Amin 40

20 ml Acetanhydrid

Ausbeute: 0,8 g = 74,8% d.Th. ,weiße Kristalle

Schmelzpunkt: 54-55°C

Elementaranalyse: $C_{27}H_{31}NO_3$ MG : 417,54

Ber.: C 77,69 H 7,43 N 3,36

Gef.: C 77,33 H 7,54 N 3,35

IR-Spektrum (KBr):

3040 m/sh (C-H), 2980 m (C-H), 2920 m/sh (C-H), 2860 m (C-H), 1640 vs/sh (C=O), 1610 m (C=C), 1510 s/sh (C=C), 1450 s/sh, 1400 s, 1390 s, 1310 m/sh, 1260 m, 1220 vs, 1200 vs/sh, 1080 m, 1030 s, 1020 s, 1000 m, 910 w, 880 m, 860 m, 840 m, 750 s/sh, 710 m, 700 m.

Massenspektrum: (140°C, $10^{-6}$ Torr)

m/z (rel. Int.): 417(3,$M^+$), 326(3), 284(1), 253(5), 235(1), 91(100). 91(100), 77(2), 65(13), 43(14).

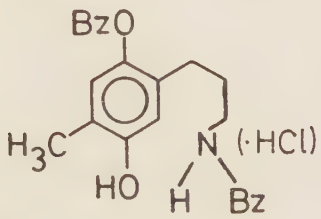
$^1$H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$): (60 MHz)

δ/ppm : 1,79 (mc) 2H $-CH_2-\underline{CH_2}-CH_2-$

1,91 und 1,99 (je s) 3H $-N-C(O)-\underline{CH_3}$ (2 Rotamere Verh.: 1:1)

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| δ/ppm : | 2,23 | (s) | 3H | Ar-$\underline{CH_3}$ |
| | 2,60 | (mc) | 2H | Ar-$\underline{CH_2}$-$CH_2$- |
| | 2,79 | (s) | 3H | -N-$\underline{CH_3}$ |
| | 3,25 | (mc) | 2H | Ar-$CH_2$-$CH_2$-$\underline{CH_2}$-N- |
| | 4,99 | (s) | 4H | -O-$\underline{CH_2}$-Ph (2x) |
| | 6,73 | (s) | 2H | Aryl-$\underline{H}^{3/6}$ |
| | 7,34 | (s) | 10H | -O-$CH_2$-$\underline{Ph}$ (2x) |

N-Benzyl-3-(2,5-dibenzyloxy-4-methyl-phenyl)-propylamin-hydrochlorid (42·HCl )




Vorschrift: AAV 1

4,0 g (0,009 mol) Imin 38a

2,0 g (0,05 mol) $LiAlH_4$

100 ml Ether

Ausbeute: 3,0 g = 68,4% d.Th. , weißes Pulver

Schmelzpunkt: 128-129°C

Elementaranalyse: $C_{31}H_{34}ClNO_2$ MG = 488,07 (Base: 451,61)

Ber.: C 76,31 H 6,97 N 2,87

Gef.: C 76,35 H 6,84 N 2,60

IR-Spektrum (KBr):

3040 m (C-H), 3000-2550 m/br (C-H,$NH_2^+Cl^-$), 1610 w (C=C), 1510 s/sh (C=C), 1450 m/sh, 1410 m, 1390 m, 1350 m, 1220 s, 1200 vs/sh, 1080 w, 1050 s, 1030 s/sh, 920 w, 880 w, 860 w, 790 w/sh, 750 s/sh, 700 s.

Massenspektrum: (140°C, $10^{-6}$ Torr)

m/z (rel. Int.): 451(3,$M^+$), 360(4), 344(1), 269(5), 120(12), 91(100), 77(1), 65(3).

$^1$H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$): (60 MHz)

| δ/ppm : | | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 2,10 | (mc) | 2H | Ar-$CH_2$-$CH_2$-$CH_2$- |
| | 2,20 | (s) | 3H | Ar-$CH_3$ |
| | 2,65 | (mc) | 4H | Ar-$CH_2$-$CH_2$-$CH_2$-N- |
| | 3,89 | (s) | 2H | -N-$CH_2$-Ph |
| | 4,91 | (s) | 2H | -O-$CH_2$-Ph |
| | 4,95 | (s) | 2H | -O-$CH_2$-Ph |
| | 6,68 | (s) | 1H | Aryl-$H^3$ |
| | 6,73 | (s) | 1H | Aryl-$H^6$ |
| | 7,31 | (mc) | 15H | -O-$CH_2$-Ph (2x) |
| | | | | -N-$CH_2$-Ph |
| | 8,50 | (br) | 2H | $-NH_2^+Cl^-$ (austauschbar) |

Base:

Vorschrift: AAV 2

Schmelzpunkt: 40-41°C

Elementaranalyse: $C_{31}H_{33}NO_2$ MG : 451,61

Ber.: C 82,48 H 7,32 N 3,10

Gef.: C 82,27 H 7,55 N 3,04

IR-Spektrum (KBr):

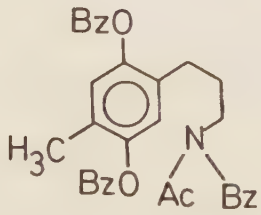
3450 m (N-H), 3060 w (C-H), 3040 w (C-H), 2920 m/sh (C-H), 2880 m (C-H), 2800 m (C-H), 1610 w/sh (C=C), 1510 s/sh (C=C), 1450 s/sh, 1410 m, 1380 m, 1310 w, 1220 s, 1200 s/sh, 1140w, 1080 w, 1040 s, 1030 s, 1000 m/sh, 910 w, 860 w/sh, 750 s/sh, 700 s/sh, 650 w.

Massenspektrum: (130°C, $10^{-6}$ Torr) analog zum Hydrochlorid

$^1$H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$): (60 MHz)

| δ/ppm : | | | |
|---|---|---|---|
| 1,48 | (br) | 1H | -NH- (austauschbar) |
| 1,75 | (mc) | 2H | Ar-$CH_2$-$CH_2$-$CH_2$- |
| 2,20 | (s) | 3H | Ar-$CH_3$ |
| 2,60 | (mc) | 4H | Ar-$CH_2$-$CH_2$-$CH_2$-N- |
| 3,66 | (s) | 2H | -N-$CH_2$-Ph |
| 4,91 | (s) | 4H | -O-$CH_2$-Ph (2x) |
| 6,67 | (s) | 2H | Aryl-H$^{3/6}$ |
| 7,18 | (s) | 5H | -N-$CH_2$-Ph |
| 7,29 | (s) | 10H | -O-$CH_2$-Ph (2x) |

N-Acetyl-N-benzyl-3-(2,5-dibenzyloxy-4-methyl-phenyl)-propylamin (43)




Vorschrift: AAV 4

0,6 g (0,0013 mol) Amin 42

20 ml Acetanhydrid

Ausbeute: 0,6 g = 91,5% d.Th. , weißes Pulver

Schmelzpunkt: 89-90°C

Elementaranalyse: $C_{33}H_{35}NO_3$ MG : 493,65

Ber.: C 80,33 H 7,10 N 2,84

Gef.: C 80,33 H 7,29 N 2,77

IR-Spektrum (KBr):

3060 m (C-H), 3040 m (C-H), 2920 m/sh (C-H), 2880 m (C-H), 1650 vs/sh (C=O), 1610 m (C=C), 1510 s/sh (C=C), 1470 m, 1450 m, 1440 m, 1410 s/sh, 1390 m, 1370 m, 1310 m/sh, 1220 s, 1200 vs/sh, 1150 w, 1080 w, 1030 s/sh, 980 w, 920 m, 890 m, 860 m/sh, 770 m, 750 m/sh, 730 m, 710 s/sh, 630 m.

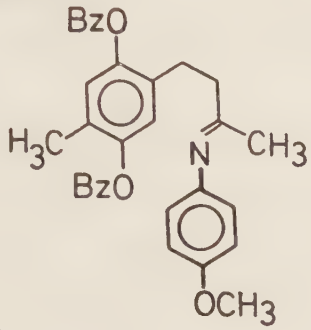
Massenspektrum: ($120^{o}C$, $10^{-6}$ Torr)

m/z (rel. Int.): 493(1,$M^{+}$),451(1), 402(3), 360(2), 311(4), 268(3), 253(12), 220(2), 91(100), 77(2), 65(8), 43(9).

$^{1}$H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$): (60 MHz)

| δ/ppm : | | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 1,85 | (mc) | 2H | Ar-$CH_2$-$\underline{CH_2}$-$CH_2$- |
| | 1,96 und 2,00 | (je s) | 3H | $\underline{CH_3}$-CO-N (2 Rotamere, Verh.: 1:1) |
| | 2,21 | (s) | 3H | Ar-$\underline{CH_3}$ |
| | 2,50 | (mc) | 2H | Ar-$\underline{CH_2}$-$CH_2$- |
| | 3,25 | (mc) | 2H | Ar-$CH_2$-$CH_2$-$\underline{CH_2}$-N-Ac |
| | 4,30 und 4,43 | (je s) | 2H | -N-$\underline{CH_2}$-Ph (2 Rotamere Verh. 1:1) |
| | 4,93 | (s) | 4H | -O-$\underline{CH_2}$-Ph (2x) |
| | 6,65 und 6,77 | (je s) | 1H | Aryl-$\underline{H}^{6}$ (2 Rotamere, Verh. 1:1) |
| | 6,80 | (s) | 1H | Aryl-$\underline{H}^{3}$ |
| | 7,18 | (mc) | 5H | -N-$CH_2\underline{Ph}$ |
| | 7,30 | (s) | 10H | -O-$CH_2$-$\underline{Ph}$ (2x) |

N-(4-Methyloxyphenyl)-3-(2,5-dibenzyloxy-4-methyl-phenyl)-1-methyl-propanimin (45c)




Vorschrift: AAV 3

20 g (0,053 mol) Keton 27

7,5 g (0,061 mol) p-Anisidin

0,1 g (0,0006 mol) p-Toluolsulfonsäure

150 ml Benzol

Ausbeute: 18,0 g = 70,9% d.Th. , hellbeiges Pulver

Schmelzpunkt: 100-101°C

Elementaranalyse: $C_{32}H_{33}NO_3$ MG : 479,62

Ber.: C 80,17 H 6,89 N 2,92

Gef.: C 79,77 H 7,02 N 2,88

IR-Spektrum (KBr):

3060 m (C-H), 3020 m (C-H), 2920 m/sh (C-H), 2860 m/sh (C-H), 1650 m/sh (C=N), 1600 m (C=C), 1500 s/sh (C=C), 1450 m/sh, 1400 s, 1380 s, 1360 m, 1320 m, 1290 m, 1250 s, 1240 s, 1220 s, 1200 vs, 1100 m, 1040 s, 1020 s, 920 w/sh, 880 m, 870 m, 840 s/sh, 800 w, 760 m/sh, 740 m, 730 m, 710 m, 690 m.

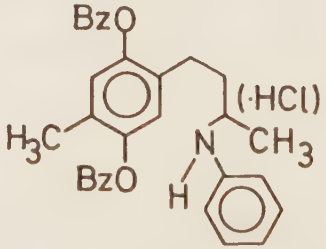
Massenspektrum: (140°C, $10^{-6}$ Torr)

m/z (rel. Int.): 479(2,$M^+$), 388(3), 372(3), 297(2), 281(2), 175(11), 148(25), 132(5), 123(12), 107(6), 104(10), 91(100), 77(15), 76(12), 65(13).

$^1$H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$): (60 MHz)

| δ/ppm : | | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 1,68 | (s) | 3H | $\underline{CH_3}$-C=N- |
| | 2,08 und 2,21 | (je s) | 3H | Ar-$\underline{CH_3}$ (2 Rotamere, Verh.: 3:1) |
| | 2,65 | (mc) | 4H | Ar-$\underline{CH_2}$-$\underline{CH_2}$-C- |
| | 3,71 | (s) | 3H | -N-Ph-O-$\underline{CH_3}$ (p) |
| | 4,88 | (s) | 2H | -O-$\underline{CH_2}$-Ph |
| | 5,00 | (s) | 2H | -O-$\underline{CH_2}$-Ph |
| | 6,65 | (mc) | 6H | Aryl-$\underline{H}^{3/6}$und -N-$\underline{Ph}$-O-$CH_3$(p) |
| | 7,31 | (s) | 10H | -O-$CH_2$-$\underline{Ph}$ (2x) |

N-Phenyl-3-(2,5-dibenzyloxy-4-methyl-phenyl)-1-methyl-propylaminhydrochlorid (46a·HCl)




Vorschrift:

1. AAV 3 : 20,0 g (0,06 mol) Keton 27
7,5 g (0,081 mol) Anilin
0,1 g (0,0006 mol) p-Toluolsulfonsäure
150 ml Benzol

2. AAV 1 : 10,0 g (0,022 mol) Imin 45a
2,0 g (0,053 mol) $LiAlH_4$
200 ml Ether

Ausbeute: 5,4 g = 50,3% d.Th. , weißes Pulver

Schmelzpunkt: 186-187°C

Elementaranalyse: $C_{31}H_{34}ClNO_2$ MG : 488,07 (Base: 451,61)

Ber.: C 76,31 H 6,98 N 2,87

Gef.: C 76,49 H 7,05 N 2,52

IR-Spektrum (KBr):

3020 w (C-H), 2980 w (C-H), 2950-2450 s/br ($NH_2^+Cl^-$), 1610 w (C=C), 1570 w (C=C), 1500 m/sh (C=C), 1450 m, 1400 m, 1380 m, 1210 s/sh, 1080 w, 1020 s, 850 w/sh, 750 m/sh, 700 m.

Massenspektrum: (170°C, $10^{-6}$ Torr)

m/z (rel. Int.): 451(5,$M^+$), 360(5), 269(5), 210(10), 177(20), 120(85), 91(100), 77(13), 65(8).

$^1$H-NMR-Spektrum (DMSO-$d_6$): (60 MHz)

| δ/ppm | | | | |
|---|---|---|---|---|
| : | 1,27 | (d) | 3H | $\underline{CH_3}$-CH- J= 7 Hz |
| | 1,95 | (mc) | 2H | Ar-$CH_2$-$\underline{CH_2}$-$CH_2$- |
| | 2,15 | (s) | 3H | Ar-$\underline{CH_3}$ |
| | 2,60 | (mc) | 2H | Ar-$\underline{CH_2}$-$CH_2$-CH- |
| | 3,50 | (mc) | 1H | Ar-$CH_2$-$CH_2$-$\underline{CH}$-$CH_3$ |
| | 4,97 | (s) | 2H | -O-$\underline{CH_2}$-Ph |
| | 5,01 | (s) | 2H | -O-$\underline{CH_2}$-Ph |
| | 6,89 | (s) | 2H | Aryl-$\underline{H}^{3/6}$ |
| | 7,38 | (mc) | 15H | -O-$CH_2$-$\underline{Ph}$ (2x) und -N-$\underline{Ph}$ |
| | 15,00 | (br) | 2H | -$\underline{NH_2^+}Cl^-$ (austauschbar) |

Base:

Vorschrift: AAV 2

Schmelzpunkt: 71-72°C

Elementaranalyse: $C_{31}H_{33}NO_2$ MG : 451,61

Ber.: C 82,48 H 7,32 N 3,10

Gef.: C 82,22 H 7,46 N 3,00

IR-Spektrum (KBr):

3480 s (N-H), 3040 m/sh (C-H), 2960 m (C-H), 2910 m (C-H), 2860 m (C-H), 1600 s (C=C), 1510 s/sh (C=C), 1450 m/sh, 1430 m, 1400 s, 1370 s, 1360 m, 1330 m, 1320 m, 1290 w, 1270 m, 1220 s, 1200 vs/sh, 1140 m, 1100 w, 1080 w, 1040 s, 1030 s/sh, 950 m, 910 m, 900 m, 860 m/sh, 750 vs, 740 s, 700 s, 690 s.

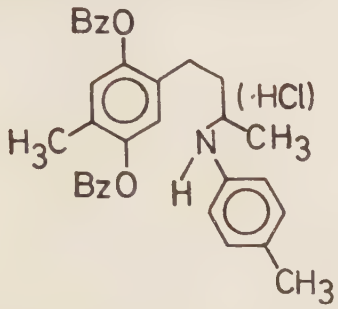
Massenspektrum: (160°C, $10^{-6}$ Torr)

m/z (rel. Int.): Das Massenspektrum entspricht dem des Hydrochlorids.

$^1$H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$): (80 MHz)

| δ/ppm : | | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 1,15 | (d) | 3H | $\underline{CH_3}$-$CH_2$-CH- J= 6,3 Hz |
| | 1,80 | (mc) | 2H | Ar-$CH_2$-$\underline{CH_2}$-CH- |
| | 2,24 | (s) | 3H | Ar-$\underline{CH_3}$ |
| | 2,67 | (mc) | 2H | Ar-$\underline{CH_2}$-$CH_2$- |
| | 3,42 | (mc) | 2H | Ar-$CH_2$-$CH_2$-$\underline{CH}$-$\underline{NH}$- (ein Proton austauschbar) |
| | 4,91 | (s) | 2H | -O-$\underline{CH_2}$-Ph |
| | 4,99 | (s) | 2H | -O-$\underline{CH_2}$-Ph |
| | 6,69 | (mc) | 7H | Aryl-$\underline{H}^{3/6}$ und -N-$\underline{Ph}$ |
| | 7,38 | (s) | 10H | -O-$CH_2$-$\underline{Ph}$ (2x) |

N-(4-Methylphenyl)-3-(2,5-dibenzyloxy-4-methyl-phenyl)-1-methyl-propylaminhydrochlorid (46b·HCl)




Vorschrift:

1. AAV 3: 20 g (0,053 mol) Keton 27
7,5 g (0,070 mol) p-Toluidin
0,1 g (0,0006 mol) p-Toluolsulfonsäure
150 ml Benzol

2. AAV 1: 10,0 g (0,022 mol) Imin 45c
2,0 g (0,053 mol) $LiAlH_4$
200 ml Ether

Ausbeute: 7,8 g = 70,7% d.Th. , weißes Pulver

Schmelzpunkt: 169-170°C

Elementaranalyse: $C_{32}H_{36}ClNO_2$ MG : 502,10 (Base: 465,64)
Ber.: C 76,57 H 7,18 N 2,79
Gef.: C 76,85 H 7,33 N 2,78

IR-Spektrum (KBr):

3040 w (C-H), 2960 m/sh (C-H), 2900-2400 m/br ($NH_2^+Cl^-$), 1590 w (C=C), 1510 s/sh (C=C), 1460 w, 1410 w, 1380 m, 1220 s, 1210 s/sh, 1020 s, 870 w, 810 w, 760 m/sh, 710 m.

Massenspektrum: (150°C, $10^{-6}$ Torr)

m/z (rel. Int.): 465(5,$M^+$), 374(2), 283(2), 224(5), 177(21), 134(76), 91(100), 77(13), 65(8).

$^1$H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$): (60 MHz)

| δ/ppm : | | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 1,35 | (d) | 3H | $\underline{CH_3}$-CH- J= 7 Hz |
| | 1,90 | (mc) | 2H | Ar-$CH_2$-$\underline{CH_2}$-CH- |
| | 2,22 | (s) | 6H | Ar-$\underline{CH_3}$ u. -N-Ph-$\underline{CH_3}$ (p) |
| | 2,55 | (mc) | 2H | Ar-$\underline{CH_2}$-$CH_2$- |
| | 3,45 | (mc) | 1H | Ar-$CH_2$-$CH_2$-$\underline{CH}$-N- |
| | 4,85 | (s) | 2H | -O-$\underline{CH_2}$-Ph |
| | 4,93 | (s) | 2H | -O-$\underline{CH_2}$-Ph |
| | 6,65 | (s) | 2H | Aryl-$\underline{H}^{3/6}$ |
| | 7,28 | (mc) | 14H | -O-$CH_2$-$\underline{Ph}$ (2x) und -N-$\underline{Ph}$-$CH_3$(p) |
| | 15,00 | (br) | 2H | -$\underline{NH_2^+}Cl^-$ (austauschbar) |

Base:

Vorschrift: AAV 2

Schmelzpunkt: 93-94°C

Elementaranalyse: $C_{32}H_{35}NO_2$ MG : 465,64

Ber.: C 82,58 H 7,53 N 3,01

Gef.: C 82,25 H 7,56 N 2,88

IR-Spektrum (KBr):

3420 m (N-H), 3040 w (C-H), 2960 m/sh (C-H), 2920 m (C-H), 2860 w (C-H), 1610 m (C=C), 1510 s/sh (C=C), 1450 m/sh, 1410 m, 1380 m, 1320 m, 1310 w, 1260 m, 1220 s, 1200 s/sh, 1160 w, 1080 w, 1040 m, 1030 m, 970 m, 900 w, 860 m, 830 w, 810 m, 730 m/sh, 700 m.

Massenspektrum: (130°C, $10^{-6}$ Torr)

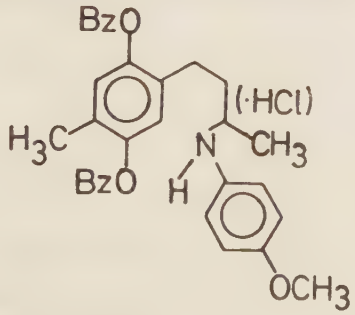
Das Massenspektrum entspricht dem des Hydrochlorids.

$^1$H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$): (60 MHz)

| δ/ppm : | | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 1,09 | (d) | 3H | $\underline{CH_3}$-CH- J= 7 Hz |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| δ/ppm : | 1,78 | (mc) | 2H | Ar-$CH_2$-$\underline{CH_2}$-CH- |
| | 2,15 | (s) | 3H | Ar-$\underline{CH_3}$ |
| | 2,20 | (s) | 3H | -N-Ph-$\underline{CH_3}$(p) |
| | 2,65 | (mc) | 2H | Ar-$\underline{CH_2}$-$CH_2$- |
| | 3,32 | (mc) | 2H | Ar-$CH_2$-$CH_2$-$\underline{CH}$-$\underline{NH}$-Ph (ein Proton austauschbar) |
| | 4,86 | (s) | 2H | -O-$\underline{CH_2}$-Ph |
| | 4,94 | (s) | 2H | -O-$\underline{CH_2}$-Ph |
| | 6,65 | (mc) | 6H | Aryl-$\underline{H}^{3/6}$ und -N-$\underline{Ph}$-$CH_3$ (p) |
| | 7,30 | (s) | 10H | -O-$CH_2$-$\underline{Ph}$ (2x) |

N-(4-Methyloxyphenyl)-3-(2,5-dibenzyloxy-4-methyl-phenyl)-1-methyl-propylaminhydrochlorid (46c·HCl )




Vorschrift: AAV 1

10,0 g (0,021 mol) Imin 45c

2,0 g (0,053 mol) $LiAlH_4$

200 ml Ether

Ausbeute: 7,8 g = 70,8% d.Th. , weißes Pulver

Schmelzpunkt: 169-170°C

Elementaranalyse: $C_{32}H_{36}ClNO_3$ MG : 518,10 (Base: 481,64)

Ber.: C 74,20 H 6,96 N 2,71

Gef.: C 74,37 H 6,80 N 2,64

IR-Spektrum (KBr):

3020 m/sh (C-H), 3000-2550 m/br (C-H, $NH_2^+Cl^-$), 1610 m/sh (C=C), 1570 w/sh (C=C), 1510 s/sh (C=C), 1450 m/sh, 1400 m, 1380 m, 1300 m, 1250 s/sh, 1200 s/br, 1140 w, 1110 w, 1080 w, 1030 s/sh, 910 w, 850 w/sh, 820 w, 740 m/sh, 700 m/sh.

Massenspektrum: (130°C, $10^{-6}$ Torr)

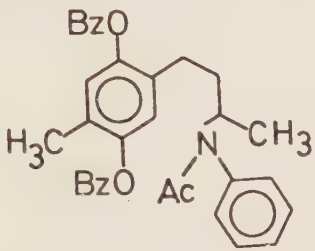
m/z (rel. Int.): 481(2,$M^+$), 390(2), 299(3), 284(2), 240(2), 150(100), 123(12), 91(72), 77(10), 65(3).

$^1$H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$): (60 MHz)

| δ/ppm | | | | |
|---|---|---|---|---|
| : | 1,34 | (d) | 3H | $\underline{CH_3}$-CH- J= 7 Hz |
| | 1,90 | (mc) | 2H | Ar-$CH_2$-$\underline{CH_2}$-CH- |
| | 2,21 | (s) | 3H | Ar-$\underline{CH_3}$ |
| | 2,60 | (mc) | 2H | Ar-$\underline{CH_2}$-$CH_2$- |
| | 3,35 | (mc) | 1H | Ar-$CH_2$-$CH_2$-$\underline{CH}$-N- |
| | 3,68 | (s) | 3H | -N-Ph-O-$\underline{CH_3}$(p) |
| | 4,90 | (s) | 2H | -O-$\underline{CH_2}$-Ph |
| | 4,97 | (s) | 2H | -O-$\underline{CH_2}$-Ph |
| | 6,70 | (mc) | 6H | Aryl-$\underline{H}^{3/6}$ und -N-$\underline{Ph}$-O-$CH_3$(p) |
| | 7,29 | (mc) | 10H | -O-$CH_2$-$\underline{Ph}$ (2x) |
| | 9,50 | (br) | 2H | -$\underline{NH_2^+}Cl^-$ (austauschbar) |

Base: Die Base stellt ein nicht kristallisierbares Öl dar.

N-Acetyl-N-phenyl-3-(2,5-dibenzyloxy-4-methyl-phenyl)-1-methyl-propylamin (47a)




Vorschrift: AAV 2

1,5 g (0,0033 mol) Amin 46a

20 ml Acetanhydrid

Ausbeute: 0,9 g = 54,9% d.Th. , weißes Pulver

Schmelzpunkt: 119-120°C

Elementaranalyse: $C_{33}H_{35}NO_3$ MG : 493,65

Ber.: C 80,33 H 7,10 N 2,84

Gef.: C 80,51 H 7,19 N 2,61

IR-Spektrum (KBr):

3030 w (C-H), 3010 w (C-H), 2970 w/sh (C-H), 2940 m (C-H), 1660 s (C=O), 1590 m (C=C), 1510 s (C=C), 1490 s, 1450 m/sh, 1400 m, 1390 s/sh, 1320 m, 1270 w, 1240 w, 1220 s, 1200 s/sh, 1130 w, 1080 m, 1040 s, 1030 s, 850 m, 760 m, 720 m, 710 s/sh.

Massenspektrum: (170°C, $10^{-6}$ Torr)

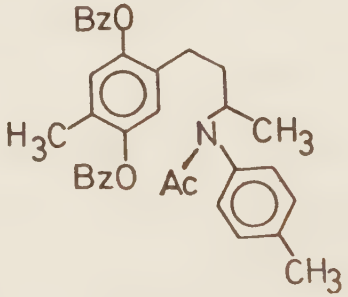
m/z (rel. Int.): 493(2,$M^+$), 402(2), 311(2), 269(10), 177(10), 162(18), 120(25), 91(100), 77(12), 65(11), 43(8).

$^1$H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$): (60 MHz)

| δ/ppm | | | | |
|---|---|---|---|---|
| : | 1,03 | (d) | 3H | $\underline{CH_3}$-CH- J= 7 Hz |
| | 1,65 | (mc) | 2H | Ar-$CH_2$-$\underline{CH_2}$-CH- |
| | 1,74 | (s) | 3H | $\underline{CH_3}$-CO-N- |
| | 2,25 | (s) | 3H | Ar-$\underline{CH_3}$ |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| δ/ppm | : 2,70 | (mc) | 2H | Ar-$\underline{CH_2}$-$CH_2$- |
| | 4,95 | (mc) | 1H | Ar-$CH_2CH_2$-$\underline{CH}$-N-Ac |
| | 5,00 | (s) | 4H | -O-$\underline{CH_2}$-Ph (2x) |
| | 6,75 | (s) | 2H | Aryl-$\underline{H}^{3/6}$ |
| | 7,35 | (mc) | 15H | -O-$CH_2$-$\underline{Ph}$ (2x) und -NH-$\underline{Ph}$ |

N-Acetyl-N-(4-methylphenyl)-3-(2,5-dibenzyloxy-4-methyl-phenyl)-1-methyl-propylamin (47b)




Vorschrift: AAV 4

0,8 g (0,0017 mol) Amin 46b

20 ml Acetanhydrid

Ausbeute: 0,6 g = 68,8% d.Th. , weißes Pulver

Schmelzpunkt: 128-129°C

Elementaranalyse: $C_{34}H_{37}NO_3$ MG : 507,68

Ber.: C 80,74 H 7,30 N 2,76

Gef.: C 80,86 H 7,29 N 2,85

IR-Spektrum (KBr):

3020 w/sh (C-H), 2980 m/sh (C-H), 1660 s (C=O), 1610 w (C=C), 1510 s (C=C), 1450 m/sh, 1420 m, 1390 m, 1320 m, 1220 s, 1200 s/sh, 1080 w, 1040 m, 1020 m, 850 w, 740 w/sh, 710 w, 700w.

Massenspektrum: (170°C, $10^{-6}$ Torr)

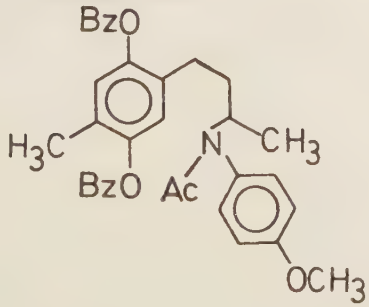
m/z (rel. Int.): 507(5,$M^+$), 416(5), 325(5), 282(5), 267(10),

177(15), 134(20), 91(100), 77(34), 65(51).

$^1$H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$): (60 MHz)

| δ/ppm : | | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 1,01 | (d) | 3H | $\underline{CH_3}$-CH- J= 7 Hz |
| | 1,60 | (mc) | 2H | Ar-$CH_2$-$\underline{CH_2}$-CH- |
| | 1,72 | (s) | 3H | $\underline{CH_3}$-CO-N- |
| | 2,22 | (s) | 3H | Ar-$\underline{CH_3}$ |
| | 2,31 | (s) | 3H | -N-Ph-$\underline{CH_3}$(p), |
| | 2,65 | (mc) | 2H | Ar-$\underline{CH_2}$-$CH_2$- |
| | 4,90 | (mc) | 1H | Ar-$CH_2$-$CH_2$-$\underline{CH}$-N-Ac |
| | 5,00 | (s) | 4H | -O-$\underline{CH_2}$-Ph (2x) |
| | 6,72 | (s) | 2H | Aryl-$\underline{H}^{3/6}$ |
| | 7,00 | (s) | 4H | -N-$\underline{Ph}$-$CH_3$(p) |
| | 7,30 | (s) | 10H | -O-$CH_2$-$\underline{Ph}$ (2x) |

N-Acetyl-N-(4-methyloxyphenyl)-3-(2,5-dibenzyloxy-4-methyl-phenyl)-1-methyl-propylamin (47c)




Vorschrift: AAV 4

1,1 g (0,0023 mol) Amin 46c

20 ml Acetanhydrid

Ausbeute: 0,8 g = 66,5% d.Th. , weißes Pulver

Schmelzpunkt: 117-118°C

Elementaranalyse: $C_{34}H_{37}NO_4$ MG : 523,68

Ber.: C 78,01 H 7,08 N 2,68

Gef.: C 77,74 H 7,14 N 2,59

IR-Spektrum (KBr):

3060 w (C-H), 3020 w (C-H), 2980 m/sh (C-H), 2920 m/sh (C-H), 2860 w (C-H), 1650 vs (C=O), 1610 w (C=C), 1570 w (C=C), 1510 s (C=C), 1450 m/sh, 1400 s, 1390 s, 1360 m, 1320 m, 1290 s, 1270 m, 1250 s, 1220 s, 1200 s/sh, 1170 s, 1130 w, 1100 m, 1080 m, 1040 s, 1030 s, 900 w, 870 w, 850 m, 830 m, 810 w, 750 m, 740 s, 710 m, 700 m.

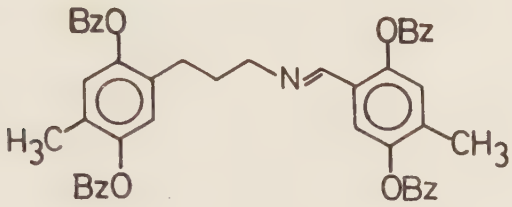
Massenspektrum: (180°C, $10^{-6}$ Torr)

m/z (rel. Int.): 523(2,$M^+$), 432(1), 390(1), 341(2), 299(2), 267(5), 150(18), 123(5), 91(100), 77(5), 65(3), 43(24).

$^1$H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$): (60 MHz)

| δ/ppm | | | | |
|---|---|---|---|---|
| : | 1,01 | (d) | 3H | $\underline{CH_3}$-CH- J= 7 Hz |
| | 1,60 | (mc) | 2H | Ar-$CH_2$-$\underline{CH_2}$-CH- |
| | 1,72 | (s) | 3H | $\underline{CH_3}$CO-N- |
| | 2,21 | (s) | 3H | Ar-$\underline{CH_3}$ |
| | 2,65 | (mc) | 2H | Ar-$\underline{CH_2}$-$CH_2$- |
| | 3,74 | (s) | 3H | -N-Ph-O-$\underline{CH_3}$(p) |
| | 4,90 | (mc) | 1H | Ar-$CH_2$-$CH_2$-$\underline{CH}$-N-Ac |
| | 4,99 | (s) | 4H | -O-$\underline{CH_2}$-Ph (2x) |
| | 6,80 | (mc) | 6H | Aryl-$\underline{H}^{3/6}$und -N-$\underline{Ph}$-$OCH_3$(p) |
| | 7,31 | (s) | 10H | -O-$CH_2$-$\underline{Ph}$ (2x) |

N-[1-(2,5-Dibenzyloxy-4-methyl-phenyl)-propyl]-2,5-dibenzyloxy-4-methyl-benzaldimin ( 48 )




Vorschrift: AAV 3

10,0 g (0,0025 mol) Amin 34a

10,0 g (0,0025 mol) Aldehyd 13

0,1 g (0,0006 mol) p-Toluolsulfonsäure

100 ml Benzol

Ausbeute: 17,5 g = 89,3% d.Th., hellbeiges Pulver

Schmelzpunkt: 112-113°C

Elementaranalyse: $C_{46}H_{45}NO_4$ MG = 675,87

Ber.: C 81,75 H 6,71 N 2,07

Gef.: C 82,00 H 6,87 N 1,74

IR-Spektrum (KBr):

3060 w (C-H), 3040 w (C-H), 2960 m (C-H), 2920 m/sh (C-H), 2880 m (C-H), 1640 m (C=N), 1610 w (C=C), 1510 s/sh (C=C), 1450 m/sh, 1410 s, 1380 s, 1310 w, 1280 m, 1220 s, 1200 vs/sh, 1160 w, 1080 w, 1020 vs, 920 m, 880 m, 860 m, 850 w, 780 w, 760 m/sh, 720 m, 700 s, 670 w.

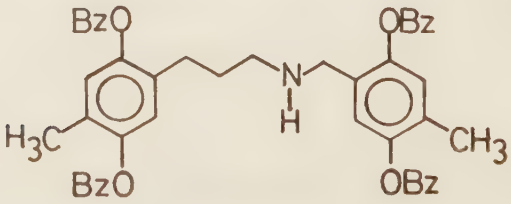
Massenspektrum: (160°C, $10^{-6}$ Torr)

m/z (rel. Int.): 675(2,$M^+$), 584(2), 567(1), 493(2), 402(2), 311(1), 91(100), 77(2), 65(9).

$^1$H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$): (80 MHz)

| δ/ppm | | | | |
|---|---|---|---|---|
| : | 1,99 | (mc) | 2H | Ar-$CH_2$-$\underline{CH_2}$-$CH_2$- |
| | 2,23 | (s) | 3H | Ar-$\underline{CH_3}$ |
| | 2,28 | (s) | 3H | Ar-$\underline{CH_3}$ |
| | 2,73 | (mc) | 2H | Ar-$\underline{CH_2}$-$CH_2$- |
| | 3,60 | (mc) | 2H | Ar-$CH_2$-$CH_2$-$\underline{CH_2}$-N |
| | 5,00 | (mc) | 8H | -O-$\underline{CH_2}$-Ph (4x) |
| | 6,75 | (mc) | 3H | Aryl-$\underline{H}^{3/3'/6}$ |
| | 7,34 | (mc) | 20H | -O-$CH_2$-$\underline{Ph}$ (4x) |
| | 7,56 | (s) | 1H | Aryl-$\underline{H}^{6'}$ |
| | 8,68 | (s) | 1H | -N=$\underline{CH}$-Ar |

N-[(2,5-Dibenzyloxy-4-methyl-phenyl)-methyl]-3-(2,5-dibenzyloxy-4-methyl-phenyl)-propylamin (49)




Vorschrift: AAV 1 (ohne Einleiten von HCl-Gas)

10,0 g (0,015 mol) Imin 48

2,0 g (0,053 mol) $LiAlH_4$

200 ml Tetrahydrofuran

Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels bleibt ein farbloses Öl zurück, das bei Zugabe von Ether kristallisiert und die freie Base als weißes Pulver liefert.

Ausbeute: 7,5 g = 74,8% d.Th.

Schmelzpunkt: 103-104°C

Elementaranalyse: $C_{46}H_{47}NO_4$ MG = 677,89

Ber.: C 81,51 H 6,99 N 2,07

Gef.: C 81,23 H 6,98 N 1,98

IR-Spektrum (KBr):

3500-3400 m/br (N-H), 3020 m (C-H), 2940 m (C-H), 2860 m (C-H), 1610 w (C=C), 1570 w (C=C), 1510 s/sh (C=C), 1450 m, 1400 m, 1380 m, 1300 w, 1220 s, 1200 s, 1080 w, 1040 m, 1030 m, 920 w, 860 w, 740 m, 700 m.

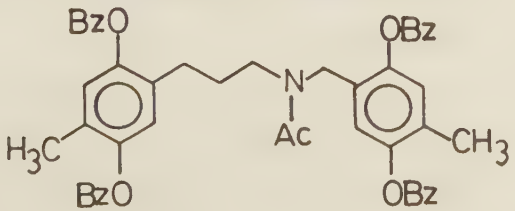
Massenspektrum: (170°C, $10^{-6}$ Torr)

m/z (rel. Int.): 677(2,$M^+$), 586(3), 571(3), 495(2), 480(1), 404(5), 352(5), 91(100), 77(2), 65(13).

$^1$H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$): (80 MHz)

| δ/ppm | | | | |
|---|---|---|---|---|
| : | 2,09 | (mc) | 2H | Ar-$CH_2$-$CH_2$-$CH_2$- |
| | 2,17 | (s) | 3H | Ar-$CH_3$ |
| | 2,18 | (s) | 3H | Ar-$CH_3$ |
| | 2,57 | (mc) | 4H | Ar-$CH_2$-$CH_2$-$CH_2$-N- |
| | 4,66 | (s) | 2H | -NH-$CH_2$-Ar |
| | 4,90 | (mc) | 8H | -O-$CH_2$-Ph (4x) |
| | 6,69 | (mc) | 4H | Aryl-H$^{3/3'/6/6'}$ |
| | 7,28 | (mc) | 20H | -O-$CH_2$-Ph (4x) |
| | 9,50 | (br) | 1H | -NH- (austauschbar) |

N-Acetyl-N-[(2,5-dibenzyloxy-4-methyl-phenyl)-methyl]-3-(2,5-dibenzyloxy-4-methyl-phenyl)-propylamin ( 50 )



Vorschrift: AAV 4

1,0 g (0,0015 mol) Amin 49

20 ml Acetanhydrid

Ausbeute: 0,6 g = 56,7% d.Th., weißes Pulver

Schmelzpunkt: 81-82°C

Elementaranalyse: $C_{48}H_{49}NO_5$ MG = 719,93

Ber.: C 80,08 H 6,86 N 1,95

Gef.: C 80,02 H 6,95 N 1,88

IR-Spektrum (KBr):

3060 m (C-H), 3040 m (C-H), 2920 m/sh (C-H), 2860 m (C-H), 1640 s/sh (C=O), 1610 w (C=C), 1510 s/sh (C=C), 1450 m, 1400 s, 1380 m/sh, 1220 s, 1200 s/sh, 1080 m, 1040 s, 1030 s, 860 m, 740 m, 700 m/sh.

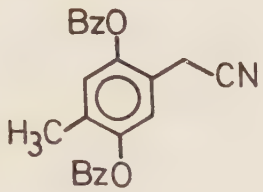
Massenspektrum: (240°C, $10^{-6}$ Torr)

m/z (rel. Int.): 719(1,$M^+$), 628(1), 537(1), 446(1), 404(1), 318(2), 91(100), 77(7), 65(3), 43(27).

$^1$H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$): (80 MHz)

| δ/ppm : | | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 1,79 | (mc) | 2H | Ar-$CH_2$-$\underline{CH}_2$-$CH_2$- |
| | 1,91 | (s) | 3H | $\underline{CH}_3$-CO-N- |
| | 2,22 | (s) | 6H | Ar-$\underline{CH}_3$ (2x) |
| | 2,48 | (mc) | 2H | Ar-$\underline{CH}_2$-$CH_2$- |
| | 3,34 | (mc) | 2H | Ar-$CH_2$-$CH_2$-$\underline{CH}_2$-N-Ac |
| | 4,36 | (mc) | 2H | -N-$\underline{CH}_2$-Ar |
| | 4,94 | (s) | 8H | -O-$\underline{CH}_2$-Ph (4x) |
| | 6,72 | (mc) | 4H | Aryl-$\underline{H}^{3/3'/6/6'}$ |
| | 7,33 | (s) | 20H | -O-$CH_2$-$\underline{Ph}$ (4x) |

(2,5-Dibenzyloxy-4-methyl-phenyl)-acetonitril (51)




1,3 g (0,0037 mol) Methylchlorid 29 werden in 5 ml DMSO gelöst, mit 0,5 g (0,01 mol) Natriumcyanid versetzt und 3 Stunden bei 40°C gerührt. Anschließend wird die Lösung auf Eis gegossen, mehrmals mit Ether extrahiert und das Lösungsmittel abdestilliert.Das zurückbleibende Öl wird aus Petrolether 60/80 umkristallisiert.

Ausbeute: 0,9 g = 65,0% d.Th. ,weiße Kristalle

Schmelzpunkt: 81-83°C

Elementaranalyse: $C_{23}H_{21}NO_2$ MG : 343,21

Ber.: C 80,47 H 6,12 N 4,08

Gef.: C 80,30 H 6,40 N 4,00

IR-Spektrum (KBr):

3040 w (C-H), 2960 w/sh (C-H), 2225 w (C≡N), 1610 w (C=C), 1590 w, 1510 s/sh (C=C), 1450 m, 1420 m, 1410 m, 1390 m/sh, 1320 w, 1300 m, 1220 s/sh, 1200 s, 1190 s, 1080 w, 1040 s, 1030 s, 920 w/sh, 860 m/sh, 750 m/sh, 740 m, 700 m/sh.

Massenspektrum: (100°C, $10^{-6}$ Torr)

m/z (rel. Int.): 343(2,$M^+$), 252(5), 226(5), 181(5), 91(100).

$^1$H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$): (80 MHz)

δ/ppm : 2,20 (s) 3H Ar-$\underline{CH}_3$

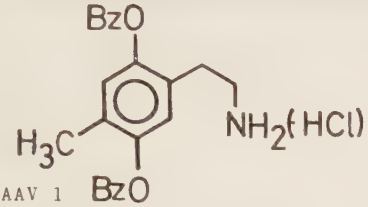
3,56 (s) 2H Ar-$\underline{CH}_2$-CN

| | | | |
|---|---|---|---|
| 4,94 | (s) | 4H | -O-$\underline{CH}_2$Ph (2x) |
| 6,65 | (s) | 1H | Aryl-$\underline{H}^3$ |
| 6,84 | (s) | 1H | Aryl-$\underline{H}^6$ |
| 7,28 | (s) | 10H | -O-$CH_2$-$\underline{Ph}$ (2x) |

$^{13}$C-NMR-Spektrum ($CDCl_3$): ( 20 MHz)

| δ/ppm : | | |
|---|---|---|
| 16,48 | (q) | Ar-$\underline{C}H_3$ |
| 18,55 | (t) | Ar-$\underline{C}H_2$-CN |
| 70,84 | (t) | -O-$\underline{C}H_2$-Ph (2x) |
| 113,31 | (d) | Aryl-$\underline{C}^3$ |
| 115,23 | (d) | Aryl-$\underline{C}^6$ |
| 116,51 | (s) | -$CH_2$-$\underline{C}$N |
| 127,25 | (d) | Phenyl-$\underline{C}^{2/6}$ |
| 127,37 | (d) | Phenyl-$\underline{C}^{2'/6'}$ |
| 127,82 | (d) | Phenyl-$\underline{C}^4$ |
| 128,04 | (d) | Phenyl-$\underline{C}^{4'}$ |
| 128,50 | (d) | Phenyl-$C^{3/5}$ |
| 128,59 | (d) | Phenyl-$\underline{C}^{3'/5'}$ |
| 136,83 | (s) | Aryl-$\underline{C}^1$ |
| 137,23 | (s) | Aryl-$\underline{C}^4$ |
| 149,70 | (s) | Aryl-$\underline{C}^2$ |
| 151,06 | (s) | Aryl-$\underline{C}^5$ |

2-(2,5-Dibenzyloxy-4-methyl-phenyl)-ethylaminhydrochlorid (52)




Vorschrift: Methode a): AAV 1

19,0 g (0,05 mol) Nitroethen 16b

9,0 g (0,26 mol) $LiAlH_4$

100 ml Ether

Methode b): AAV 1

4,0 g (0,012 mol) Nitril 51

2,0 g (0,053 mol) $LiAlH_4$

100 ml Ether

Ausbeute: Methode a): 12,1 g = 63,0% d.Th., weißes Pulver

Methode b): 2,8 g = 62,6% d.Th.

Schmelzpunkt: 160-161°C

Elementaranalyse: $C_{23}H_{26}ClNO_2$ MG : 383,66 (Base: 347,21)

Ber.: C 71,97 H 6,78 N 3,65

Gef.: C 71,84 H 6,68 N 3,71

IR-Spektrum (KBr):

3100-2500 s/br (C-H, $NH_3^+Cl^-$), 1610 m/sh (C=C), 1510 s/sh (C=C), 1450 m, 1410 s, 1380 m/sh, 1320 w/sh, 1220 vs, 1200 s, 1080 m, 1050 s, 1030 s, 1010 m, 940 w, 880 m, 850 m/sh, 750 s/sh, 710 m, 700 s.

Massenspektrum: (130°C, $10^{-6}$ Torr)

m/z (rel. Int.): 347(10,$M^+$), 318(5), 256(10), 227(28), 149(22), 91(100), 77(10), 65(19).

$^1$H-NMR-Spektrum (DMSO-$d_6$): (60 MHz)

| δ/ppm | | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 2,19 | (s) | 3H | Ar-$\underline{CH}_3$ |
| | 2,96 | (s) | 4H | Ar-$\underline{CH}_2$-$\underline{CH}_2$-N- |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| δ/ppm : | 5,06 | (s) | 4H | -O-$\underline{CH_2}$-Ph (2x) |
| | 6,93 | (s) | 2H | Aryl-$\underline{H}^{3/6}$ |
| | 7,39 | (s) | 13H | -O-$CH_2$-$\underline{Ph}$ (2x) und |
| | | | | -$\underline{NH_3^+}Cl^-$ (3H austauschbar) |

Base:

Vorschrift: AAV 2

Schmelzpunkt: 49-50°C

Elementaranalyse: $C_{23}H_{25}NO_2$ MG : 347,21

Ber.: C 79,54 H 7,21 N 4,04

Gef.: C 79,15 H 7,00 N 4,09

IR-Spektrum (KBr):

3400 w (N-H), 3060 w (C-H), 3040 w (C-H), 2920 w (C-H), 2860 w (C-H), 1610 w (C=C), 1510 m/sh (C=C), 1450 m, 1400 m, 1380 m/sh, 1320 w, 1220 s, 1200 s, 1080 w, 1040 m, 1020 m, 910 w, 860 m, 740 m/sh, 710 m, 700 m.

Massenspektrum: (100°C, $10^{-6}$ Torr)

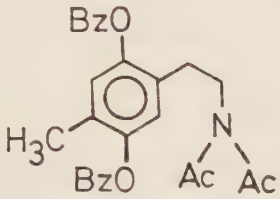
Das Massenspektrum entspricht dem des Hydrochlorids.

$^1$H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$): (60 MHz)

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| δ/ppm : | 1,32 | (s) | 2H | Ar-$CH_2$-$CH_2$-$\underline{NH_2}$ (austauschbar) |
| | 2,21 | (s) | 3H | Ar-$\underline{CH_3}$ |
| | 2,80 | (s) | 4H | Ar-$\underline{CH_2}$-$\underline{CH_2}$-N- |
| | 4,97 | (s) | 4H | -O-$\underline{CH_2}$-Ph (2x) |
| | 6,68 | (s) | 1H | Aryl-$\underline{H}^3$ |
| | 6,71 | (s) | 1H | Aryl-$\underline{H}^6$ |
| | 7,30 | (s) | 10H | -O-$CH_2$-$\underline{Ph}$ (2x) |

N,N-Diacetyl-2-(2,5-dibenzyloxy-4-methyl-phenyl)-ethylamin

(53)




Vorschrift: AAV 4

1,8 g (0,005 mol) Amin 52

20 ml Acetanhydrid

Ausbeute: 1,5 g = 60,7% d.Th. , farblose Kristalle

Schmelzpunkt: 165-167°C

Elementaranalyse: $C_{27}H_{29}NO_4$ MG : 431,23

Ber.: C 74,17 H 6,73 N 3,25

Gef.: C 74,13 H 6,60 N 2,98

IR-Spektrum (KBr):

3040 w (C-H), 2960 w (C-H), 2880 w (C-H), 1710 s (C=O), 1690 s (C=O), 1610 w (C=C), 1510 s/sh (C=C), 1470 m, 1450 m/sh, 1410 m/sh, 1390s, 1370 s, 1340 m, 1310 m, 1260s/sh, 1220 s, 1200 vs, 1180 s, 1060 w, 1030s/sh, 990 m, 980 m, 930 m, 880 m, 780 w, 770 m, 750 s, 740 m, 710 m/sh, 630 w.

Massenspektrum: (150°C, $10^{-6}$ Torr)

m/z (rel. Int.): 431 (15,$M^+$), 340(8), 299(5), 249(5), 207(5), 165(9), 149(10), 91(100).

$^1$H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$): (60 MHz)

δ/ppm : 2,11 (s) 6H $\underline{CH_3}$-CO (2x)

2,23 (s) 3H Ar-$\underline{CH_3}$

2,78 (mc) 2H Ar-$\underline{CH_2}$-$CH_2$-

δ/ppm : 3,77 (mc) 2H Ar-$CH_2$-$\underline{CH_2}$-N-

4,93 (s) 2H -O-$\underline{CH_2}$-Ph

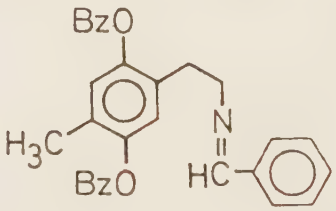
4,96 (s) 2H -O-$\underline{CH_2}$-Ph

6,71 (s) 1H Aryl-$\underline{H}^3$

6,73 (s) 1H Aryl-$\underline{H}^6$

7,31 (s) 10H O-$CH_2$-$\underline{Ph}$ (2x)

2-(2,5-Dibenzyloxy-4-methyl-phenyl)-benzaldiminoethan ( 56a)




9,0 g (0,025 mol) Amin 52 werden mit 3,0 g (0,028 mol) frisch destilliertem Benzaldehyd eine Stunde bei 100°C erhitzt. Überschüssiger Benzaldehyd wird im Vakuum abdestilliert und das zurückbleibende braune Öl mit Ether zur Kristallisation gebracht. Durch Umkristallisieren aus Cyclohexan erhält man ein weißes Pulver.

Ausbeute: 9,5 g = 87,6% d.Th., hellbeiges Pulver

Schmelzpunkt: 104-105°C

Elementaranalyse: $C_{30}H_{29}NO_2$ MG : 435,28

Ber.: C 82,70 H 6,66 N 3,22

Gef.: C 82,69 H 6,32 N 3,06

IR-Spektrum (KBr):

3060 w (C-H), 3040 w (C-H), 2940 w/sh (C-H), 2860 m (C-H), 1640 m/sh (C=N), 1610 w (C=C), 1510 m/sh (C=C), 1450 m/sh, 1410 m, 1390 m, 1310 m, 1220 s, 1200 s, 1190 m, 1080 w, 1050 s, 1030 s/sh, 970 w, 910 w, 880 m, 870 m/sh, 750 s/sh, 730 m,

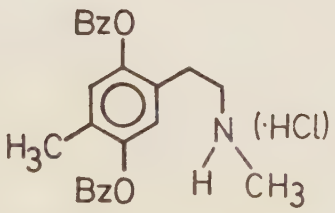
Massenspektrum: ( 140°C, $10^{-6}$ Torr)

m/z (rel. Int.): 435(5,$M^+$), 344(13), 329(9), 253(8), 149(11), 119(9), 106(7), 91(100), 77(10), 65(15).

$^1$H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$): ( 60 MHz)

| δ/ppm | | | | |
|---|---|---|---|---|
| : | 2,21 | (s) | 3H | Ar-$\underline{CH}_3$ |
| | 3,01 | (t) | 2H | Ar-$\underline{CH}_2$-$CH_2$- |
| | 3,81 | (t) | 2H | Ar-$CH_2$-$\underline{CH}_2$-N- |
| | 4,89 | (s) | 2H | -O-$\underline{CH}_2$-Ph |
| | 5,00 | (s) | 2H | -O-$\underline{CH}_2$-Ph |
| | 6,74 | (s) | 2H | Aryl-$\underline{H}^{3/6}$ |
| | 7,31 | (s) | 10H | -O-$CH_2$-$\underline{Ph}$ (2x) |
| | 8.06 | (s) | 1H | -N=$\underline{CH}$-Ph |

N-Methyl-2-(2,5-dibenzyloxy-4-methyl-phenyl)-ethylaminhydrochlorid (57a )




Vorschrift: AAV 9

8,6 g (0,02 mol) Imin 56a

3,0 g (0,025 mol) Dimethylsulfat

10 ml Benzol

Ausbeute: 5,3 g = 66,8% d.Th. , weißes Pulver

Schmelzpunkt: 167-169°C

Elementaranalyse: $C_{24}H_{28}ClNO_2$ MG : 397,67

Ber.: C 72,45 H 7,04 N 3,52

Gef.: C 72,52 H 7,17 N 3,49

IR-Spektrum (KBr):

3060 m (C-H), 3040 m (C-H), 2940 s/sh (C-H), 2900-2550 (s,br) ($NH_2^+Cl^-$), 2500 m und 2460 m/sh ($NH_2^+Cl^-$), 1610 w (C=C), 1580 m(C=C), 1510 s/sh (C=C), 1460 s/sh, 1410 s, 1390 s, 1360 m, 1320 m, 1300 m, 1240 m, 1220 vs, 1200 s/sh, 1130 w, 1080 m, 1060 m, 1040 s/sh, 1000 m, 910 m, 860 s, 780 w, 770 m, 750 vs, 730 m, 720 m, 700 s.

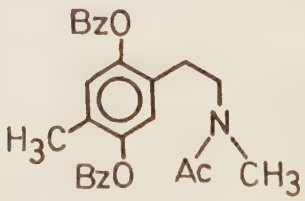
Massenspektrum: (150°C, $10^{-6}$ Torr)

m/z (rel. Int.): 361(3,$M^+$), 318(7), 270(3), 227(7),179(5), 149(5), 91(100), 44(56).

$^1$H-NMR-Spektrum (DMSO-$d_6$): ( 60 MHz)

| δ/ppm | | | | |
|---|---|---|---|---|
| : | 2,18 | (s) | 3H | Ar-$\underline{CH}_3$ |
| | 3.01 | (s) | 4H | Ar-$\underline{CH}_2$-$\underline{CH}_2$-N- |
| | 5,06 | (s) | 4H | -O-$\underline{CH}_2$-Ph (2x) |
| | 6,98 | (s) | 2H | Aryl-$\underline{H}^{3/6}$ |
| | 7,39 | (s) | 10H | -O-$CH_2$-$\underline{Ph}$ (2x) |
| | 9,30 | (br) | 2H | -$\underline{NH}_2^+Cl^-$ (austauschbar) |

N-Acetyl-N-methyl-2-(2,5-dibenzyloxy-4-methyl-phenyl)-ethylamin (58a)




Vorschrift: AAV 4

0,8 g (0,002 mol) Amin 57a

20 ml Acetanhydrid

Ausbeute: 0,6 g = 74,4% d.Th. , farblose Kristalle

Schmelzpunkt: 63-65°C

Elementaranalyse: $C_{26}H_{29}NO_3$ MG : 403,23

Ber.: C 77,42 H 7,19 N 3,47

Gef.: C 77,42 H 7,27 N 3,38

IR-Spektrum (KBr).

3040 w (C-H), 2960 m (C-H), 2860 m (C-H), 1650 s/sh (C=O), 1610 m (C=C), 1510 s/sh (C=C), 1450 m, 1410 s, 1390 s, 1360 m, 1300 m/sh, 1220 vs, 1200 vs, 1130 w/sh, 1040 s, 1030 s/sh, 910 w, 880 w, 860 m, 780 w, 750 m/sh, 710 m, 700 m.

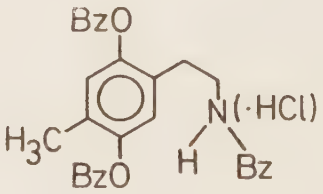
Massenspektrum : (130°C, $10^{-6}$ Torr)

m/z (rel. Int.) : 403 (15,$M^+$), 331(8), 312(10), 270(10), 239(15), 223(10), 149(10), 91(100).

$^1$H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$): (60 MHz)

| δ/ppm : | | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 1,80 und 1,99 | (je s) | 3H | $\underline{CH_3}$-CO 2 Rotamere (2:1) |
| | 2,26 | (s) | 3H | Ar-$\underline{CH_3}$ |
| | 2,72 und 2,85 | (je s) | 3H | N-$\underline{CH_3}$ 2 Rotamere (2:1) |
| | 2,80 | (mc) | 2H | Ar-$\underline{CH_2}$-$CH_2$- |
| | 3,41 | (mc) | 2H | Ar-$CH_2$-$\underline{CH_2}$-N- |
| | 5,00 | (s) | 4H | -O-$\underline{CH_2}$-Ph (2x) |
| | 6,63 und 6,76 | (je s) | 2H | Aryl-$\underline{H}^3$ und Aryl-$\underline{H}^6$ 2 Rotamere (2:1) |
| | 7,33 | (s) | 10H | -O-$CH_2$-$\underline{Ph}$ (2x) |

N-Benzyl-2-(2,5-dibenzyloxy-4-methyl-phenyl)-ethylamin-hydrochlorid (59a·HCl)




Vorschrift: AAV 1

5,0 g (0,012 mol) Imin 56a

2,0 g (0,05mol) $LiAlH_4$

100 ml Ether

Ausbeute: 3,6 g = 63,4% d.Th. , weißes Pulver

Schmelzpunkt: 151-153°C

Elementaranalyse: $C_{30}H_{32}ClNO_2$ MG : 474,05 (Base: 437,59)

Ber.: C 76,03 H 6,76 N 2,96

Gef.: C 76,03 H 6,95 N 2,89

IR-Spektrum (KBr):

3380 m/br (N-H), 3060 m (C-H), 3040 m (C-H), 3000-2550 br ($NH_2^+Cl^-$), 1600 m/sh (C=C), 1510 m/sh (C=C), 1460 m/sh, 1410 m, 1390 m/sh, 1330 m/sh, 1260 m, 1220 s, 1200 s, 1080 m, 1050 s, 1030 s/sh, 920 w, 910 w, 880 m, 860 m, 750 m, 740 s, 720 m, 700 s.

Massenspektrum: (130°C, $10^{-6}$ Torr)

m/z (rel. Int.): 437(1,$M^+$), 346(2),318(3), 255(5), 227(5), 164(3), 149(5), 120(31), 91(100), 77(5), 65(11).

$^1$H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$): ( 60 MHz)

| δ/ppm | | | | |
|---|---|---|---|---|
| : | 2,17 | (s) | 3H | Ar-$CH_3$ |
| | 3,08 | (mc) | 4H | Ar-$CH_2$-$CH_2$-N- |
| | 3,95 | (s) | 2H | -N-$CH_2$-Ph |

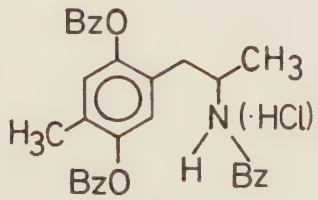
| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| δ/ppm | : 4,90 | (s) | 4H | -O-$\underline{CH_2}$-Ph (2x) |
| | 6,65 | (s) | 1H | Aryl-$\underline{H}^3$ |
| | 6,80 | (s) | 1H | Aryl-$\underline{H}^6$ |
| | 7,29 | (mc) | 17H | -O-$CH_2$-$\underline{Ph}$ (2x) |
| | | | | -N-$CH_2$-$\underline{Ph}$ |
| | | | | -$\underline{NH_2^+}Cl^-$ (austauschbar) |

Base:

Vorschrift: AAV 2

Die Base stellt ein farbloses,nicht kristallisierbares Öl dar.

N-Benzyl-2-(2,5-dibenzyloxy-4-methyl-phenyl)-1-methyl-ethylamin-hydrochlorid (59b·HCl)




Vorschrift: AAV 1

5,0 g (0,011 mol) Imin 56b

2,0 g (0,05 Mol) $LiAlH_4$

100 ml Ether

Ausbeute: 4,1 g = 76,5% d.Th. , weißes Pulver

Schmelzpunkt: 198-199°C

Elementaranalyse: $C_{31}H_{34}ClNO_2$ MG : 488,07 (Base: 451,61)

Ber.: C 76,31 H 6,97 N 2,87

Gef.: C 76,34 H 7,04 N 2,83

IR-Spektrum (KBr):

3060 w (C-H), 3040 w (C-H), 2980-2400 m/br ($NH_2^+Cl^-$,C-H), 1610 w (C=C), 1570 w/sh (C=C), 1510 m/sh, 1450 m/sh, 1410 m, 1390 m/sh, 1330 w, 1300 w, 1220 s, 1200 s/sh, 1150 w, 1080 w, 1030 s/sh, 870 m/sh, 770 m, 750 m/sh, 730 m, 720 m, 700 m/sh.

Massenspektrum: (120°C, $10^{-6}$ Torr)

m/z (rel. Int.): 451(1,$M^+$), 360(3),318(21), 269(5), 250(3), 226(6), 178(5), 164(6), 134(69), 91(100).

$^1$H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$): ( 60 MHz)

| δ/ppm : | | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 1,28 | (d) | 3H | $\underline{CH_3}$-CH- J= 7 Hz |
| | 2,22 | (s) | 3H | Ar-$\underline{CH_3}$ |
| | 3,05 | (mc) | 2H | Ar-$\underline{CH_2}$-CH- |
| | 3,39 | (mc) | 1H | Ar-$CH_2$-$\underline{CH}$-$CH_3$ |
| | 3,91 | (s) | 2H | -N-$\underline{CH_2}$-Ph |
| | 4,89 | (s) | 2H | -O-$\underline{CH_2}$-Ph |
| | 4,99 | (s) | 2H | -O-$\underline{CH_2}$-Ph |
| | 6,67 | (s) | 1H | Aryl-$\underline{H}^3$ |
| | 6,75 | (s) | 1H | Aryl-$\underline{H}^6$ |
| | 7,30 | (mc) | 17H | -O-$CH_2$-$\underline{Ph}$ (2x) |
| | | | | -N-$CH_2$-$\underline{Ph}$ |
| | | | | -$\underline{NH_2^+}Cl^-$ (austauschbar) |

Base:

Vorschrift: AAV 2

Schmelzpunkt: 34-35°C

Elementaranalyse: $C_{31}H_{33}NO_2$ MG : 451,61

Ber.: C 82,48 H 7,32 N 3,10

Gef.: C 82,80 H 7,15 N 3,41

IR-Spektrum (KBr):

3400 m/br (N-H), 3040 m/sh (C-H), 2920 m/sh (C-H), 2840 m (C-H), 1610 w/sh (C=C), 1510 s/sh (C=C), 1450 m/sh, 1410 m, 1390 m, 1220 s, 1200 s/sh, 1080 w, 1030 m/sh, 920 w/sh, 860 w, 850 w, 740 s/sh, 700 s/sh.

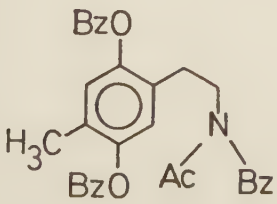
Massenspektrum: (130°C, $10^{-6}$ Torr)

Das Massenspektrum entspricht dem des Hydrochlorids.

$^1$H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$): (60 MHz)

| δ/ppm : | | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 1,05 | (d) | 3H | $\underline{CH_3}$-CH- J= 7Hz |
| | 1,51 | (mc) | 1H | -NH (austauschbar) |
| | 2,23 | (s) | 3H | Ar-$\underline{CH_3}$ |
| | 2,80 | (mc) | 2H | Ar-$\underline{CH_2}$-CH- |
| | 2,95 | (mc) | 1H | Ar-$CH_2$-$\underline{CH}$-$CH_3$ |
| | 3,71 | (s) | 2H | -N-$\underline{CH_2}$-Ph |
| | 4,92 | (s) | 2H | -O-$\underline{CH_2}$-Ph |
| | 4,96 | (s) | 2H | -O-$\underline{CH_2}$-Ph |
| | 6,67 | (s) | 1H | Aryl-$\underline{H}^3$ |
| | 6,72 | (s) | 1H | Aryl-$\underline{H}^6$ |
| | 7,15 | (s) | 5H | -N-$CH_2$-$\underline{Ph}$ |
| | 7,31 | (s) | 10H | -O-$CH_2\underline{Ph}$ (2x) |

N-Acetyl-N-benzyl-2-(2,5-dibenzyloxy-4-methyl-phenyl)-ethylamin (60a)




Vorschrift: AAV 4

1,0 g (0,0023 mol) Amin 59a

20 ml Acetanhydrid

Ausbeute: 1,0 g = 91,4% d.Th. , weiße Kristalle

Schmelzpunkt: 115-116°C

Elementaranalyse: $C_{32}H_{33}NO_3$ MG : 479,62

Ber.: C 80,16 H 6,88 N 2,92

Gef.: C 79,90 H 7,02 N 3,06

IR-Spektrum (KBr)

3060 w (C-H), 3020 w (C-H), 2960 w/sh (C-H), 1620 s (C=C),(C=O), 1510 m/sh (C=C), 1490 m, 1470 m, 1450 m, 1420 m, 1400 m, 1390 m, 1300 m, 1230 m, 1220 s, 1200 s/sh, 1150 w, 1040 s, 1020 s, 1000 m, 860 m, 750 m/sh, 730 s, 720 m, 710 m, 690 m/sh.

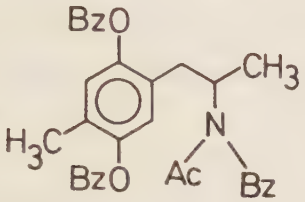
Massenspektrum: (140°C, $10^{-6}$ Torr)

m/z (rel. Int.): 479(1,$M^+$), 437(5), 386(2), 330(2), 295(3), 248(5), 120(5),91(100), 77(10), 65 (13), 43(8).

$^1$H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$): ( 60 MHz)

| δ/ppm | | | | |
|---|---|---|---|---|
| : | 1,83 und 1,95 | (je s) | 3H | $\underline{CH_3}CO$ (2 Rotamere, Verh.: 2:1 |
| | 2,20 | (s) | 3H | Ar-$\underline{CH_3}$ |
| | 2,75 | (mc) | 2H | Ar-$\underline{CH_2}$-$CH_2$- |
| | 3,35 | (mc) | 2H | Ar-$CH_2$-$\underline{CH_2}$-N- |
| | 4,18 und 4,48 | (je s) | 2H | -N-$\underline{CH_2}$-Ph (2 Rotamere,Verh. 2:1) |
| | 4,89 | (s) | 2H | -O-$\underline{CH_2}$-Ph |
| | 4,91 | (s) | 2H | -O-$\underline{CH_2}$-Ph |
| | 6,50 und 6,70 | (je s) | 2H | Aryl-$\underline{H}^{3/6}$ (2 Rotamere,Verh.:2:1) |
| | 7,30 | (mc) | 15H | -O-$CH_2$-$\underline{Ph}$ (2x) -N-$CH_2$-$\underline{Ph}$ |

N-Acetyl-N-benzyl-2-(2,5-dibenzyloxy-4-methyl-phenyl)-1-methyl-ethylamin (60b)




Vorschrift: AAV 4

0,6 g (0,0013 mol) Amin 59b

20 ml Acetanhydrid

Ausbeute: 0,5 g = 76,2% d.Th. , weiße Kristalle

Schmelzpunkt: 70-71°C

Elementaranalyse: $C_{33}H_{35}NO_3$ MG : 493,65

Ber.: C 80,33 H 7,10 N 2,84

Gef.: C 80,29 H 7,14 N 2,95

IR-Spektrum (KBr):

3020 m (C-H), 2960 m (C-H), 2920 m (C-H), 1630 s/sh (C=O), 1610 m (C=C), 1510 m/sh (C=C), 1450 m/sh, 1410 s/sh, 1380 m/sh, 1330 m, 1300 m, 1280 m, 1220 s, 1200 s, 1100 m, 1080m, 1050 s, 1030 s/sh, 970 m, 910 m, 900 m, 850 m, 740 m, 730 m, 710 m, 700 m.

Massenspektrum: (120°C, $10^{-6}$ Torr)

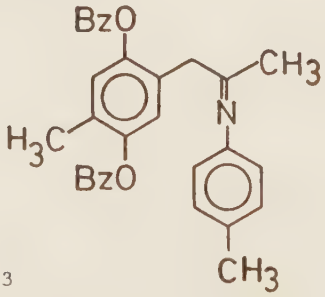
m/z (rel. Int.): 493(2,$M^+$), 402(1),360(1), 344(5), 311(3), 253(6), 220(2), 176(8), 134(38), 91(100), 65(11), 43(9).

$^1$H-NMR-Spektrum ( $CDCl_3$): (60 MHz)

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| δ/ppm : | 0,90;1,01;1,12; | (2x d) | 3H | $\underline{CH_3}$-CH- (2 Rotamere,Verh.: 2:1,J=7 Hz) |
| | 1 : 2 : 1 | | | |
| | 1,75 und 1,87 | (je s) | 3H | $\underline{CH_3}CO$- 2 Rotamere Verh.: 2:1) |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| δ/ppm : | 2,19 | (s) | 3H | Ar-$\underline{CH}_3$ |
| | 2,75 | (mc) | 2H | Ar-$\underline{CH}_2$-CH- |
| | 4,15 | (mc) | 1H | Ar-$CH_2$-$\underline{CH}$-N-Ac |
| | 4,39 und 4,54 | (je s) | 2H | -N-$\underline{CH}_2$-Ph (2 Rotamere,Verh.: 2:1) |
| | 4,91 | (s) | 4H | -O-$\underline{CH}_2$-Ph (2x) |
| | 6,46 und 6,60 | (je s) | 2H | Aryl-$H^{3/6}$ (2 Rotamere,Verh.: 2:1) |
| | 7,12 | (s) | 5H | -N-$CH_2$-$\underline{Ph}$ |
| | 7,30 | (s) | 10H | -O-$CH_2$-$\underline{Ph}$ (2x) |

N-(4-Methylphenyl)-2-(2,5-dibenzyloxy-4-methyl-phenyl)-1-methyl-ethanimin (61b)




Vorschrift: AAV 3

20,0 g (0,056 mol) Keton 25a

8,0 g (0,076 mol) p-Toluidin

0,5 g (0,0029 mol) p-Toluolsulfonsäure

150 ml Benzol

Ausbeute: 16,0 g = 63,6% d.Th. , hellbeiges Pulver

Schmelzpunkt: 90-92°C

Elementaranalyse: $C_{31}H_{31}NO_2$ MG : 449,59

Ber.: C 82,82 H 6,95 N 3,12

Gef.: C 81,72 H 7,04 N 3,02

IR-Spektrum (KBr):

3040 m (C-H), 2920 m/sh (C-H), 2860 m/sh (C-H), 1660 m (C=N), 1610 m (C=C), 1510 s/sh (C=C), 1450 m/sh, 1400 m/sh, 1380 m, 1360 m, 1300 m, 1250 m, 1220 s/sh, 1160 m, 1100 w, 1080 w, 1040 s, 1030 m, 1000 m, 910 m/sh, 840 m/sh, 790 w, 770 m, 730 s, 690 m,

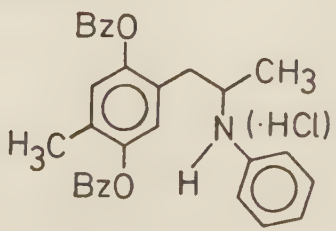
Massenspektrum: (150°C, $10^{-6}$ Torr)

m/z (rel. Int.): 449(1,$M^+$), 358(4), 342(6), 267(2), 251(2), 142(92), 91(100), 77(6), 65(48).

$^1$H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$): (60 MHz)

| δ/ppm | | | |
|---|---|---|---|
| 1,61 und 1,95 | (je s) | 3H | $\underline{CH_3}$-C=N (2 Isomere, Verh. 2:1) |
| 2,28 | (s) | 6H | Ar-$\underline{CH_3}$ und -N-Ph-$\underline{CH_3}$(p) |
| 3,42 und 3,73 | (je s) | 2H | Ar-$\underline{CH_2}$-C=N- (2 Isomere, Verh. 1:2) |
| 4,95 und 5,01 | (je s) | 4H | -O-$\underline{CH_2}$-Ph (2x) (2 Isomere, Verh. 1:2) |
| 6,70 | (mc) | 6H | Aryl-$\underline{H}^{3/6}$ und -N-$\underline{Ph}$-$CH_3$ (4x) |
| 7,32 | (s) | 10H | -O-$CH_2$-$\underline{Ph}$ (2x) |

N-Phenyl-2-(2,5-dibenzyloxy-4-methyl-phenyl)-1-methyl-ethyl-aminhydrochlorid (62a·HCl)



Vorschrift:

1. AAV 3: 20,0 g (0,055 mol) Keton 25a

7,5 g (0,081 mol) Anilin

0,1 g (0,0006 mol) p-Toluolsulfonsäure

150 ml Benzol

2. AAV 1: 10,0 g (0,023 mol) Imin 61a

2,0 g (0,053 mol) $LiAlH_4$

200 ml Ether

Ausbeute: 7,5 g = 68,8% d.Th.

Schmelzpunkt: 189-190°C

Elementaranalyse: $C_{30}H_{32}ClNO_2$ MG : 474,05 (Base: 437,59)

Ber.: C 75,94 H 6,76 N 2,96

Gef.: C 76,20 H 6,96 N 2,90

IR-Spektrum (KBr):

3060 m (C-H), 3020 m (C-H), 3000-2300 m/br (C-H, $NH_2^+Cl^-$), 1610 w (C=C), 1570 w (C=C), 1510 s/sh (C=C), 1450 m/sh, 1400 m, 1380 m, 1300 w/sh, 1220 s, 1200 s, 1130 m/sh, 1080 m, 1040 m, 1030 s, 910 w, 860 m, 750 m, 730 m, 690 s.

Massenspektrum: (170°C, $10^{-6}$ Torr)

m/z (rel. Int.): 437(2,$M^+$), 346(1), 318(6), 255(1), 227(2), 120(86), 91(100), 77(8), 65(3).

$^1$H-NMR-Spektrum ($DMSO-d_6$): (60 MHz)

| δ/ppm | | | | |
|---|---|---|---|---|
| : | 1,05 | (d) | 3H | $\underline{CH_3}$-CH- J= 7 Hz |
| | 2,19 | (s) | 3H | Ar-$\underline{CH_3}$ |
| | 2,95 | (mc) | 2H | Ar-$\underline{CH_2}$-CH- |
| | 3,85 | (mc) | 1H | Ar-$CH_2$-$\underline{CH}$-N- |
| | 5,05 | (s) | 4H | -O-$\underline{CH_2}$-Ph (2x) |
| | 6,86 | (s) | 1H | Aryl-$\underline{H}^3$ |
| | 6,92 | (s) | 1H | Aryl-$\underline{H}^6$ |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| δ/ppm : | 7,19 | (mc) | 5H | -N-Ph |
| | 7,40 | (s) | 12H | $-O-CH_2-Ph$ (2x) und $-NH_2^+Cl^-$ (austauschbar) |

Base:

Vorschrift: AaV2

Schmelzpunkt: 92-93°C

Elementaranalyse: $C_{30}H_{31}NO_2$ MG : 437,59

Ber.: C 82,38 H 7,09 N 3,20

Gef.: C 82,57 H 7,02 N 3,13

IR-Spektrum (KBr):

3400 m (N-H), 3040 m/sh (C-H), 2980 m (C-H), 2920 m/sh (C-H), 2860 m (C-H), 1610 s (C=C), 1510 vs/sh (C=C), 1470 m, 1450 s, 1400 s, 1380 s, 1350 m, 1320 s, 1300 m, 1280 m, 1260 m,1220 s, 1200 vs/sh, 1160 m, 1080 m, 1010 vs/sh, 920 m, 900 w, 870 m, 860 m/sh, 760 m, 750 s, 730 m, 710 s, 700 s, 650 w.

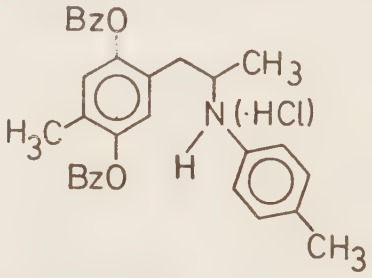
Massenspektrum: (160°C, $10^{-6}$ Torr)

Das Massenspektrum entspricht dem des Hydrochlorids.

$^1$H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$): (80 MHz)

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| δ/ppm : | 1,10 | (d) | 3H | $CH_3$CH- J= 6,3 Hz |
| | 2,24 | (s) | 3H | Ar-$CH_3$ |
| | 2,51 | (dd) | 1H | Ar-CH-H (AB-X-System, J= 7 Hz) |
| δ/ppm : | 3,07 | (dd) | 1H | Ar-CH-H (AB-X-System, J= 7 Hz) |
| | 3,69 | (mc) | 2H | Ar-$CH_2$-CH-NH- (ein Proton austauschbar) |
| | 4,98 | (s) | 2H | -O-$CH_2$-Ph |
| | 5,03 | (s) | 2H | -O-$CH_2$-Ph |
| | 6,62 | (mc) | 7H | Aryl-$H^{3/6}$ und -N-Ph |
| | 7,36 | (s) | 5H | -O-$CH_2$-Ph |
| | 7,39 | (s) | 5H | -O-$CH_2$-Ph |

N-(4-Methylphenyl)-2-(2,5-dibenzyloxy-4-methyl-phenyl)-1-methyl-ethylaminhydrochlorid (62b·HCl)




Vorschrift: AAV 1

10,0 g (0,022 mol) Imin 61b

2,0 g (0,053 mol) $LiAlH_4$

200 ml Ether

Ausbeute: 5,9 g = 55,0% d.Th., weißes Pulver

Schmelzpunkt: 192-193°C

Elementaranalyse: $C_{31}H_{34}ClNO_2$ MG : 487,77 (Base: 451,61)

Ber.: C 76,31 H 6,98 N 2,87

Gef.: C 76,63 H 7,05 N 2,80

IR-Spektrum (KBr):

3040 w/sh (C-H), 2920 m/sh (C-H), 2900-2400 s/br ($NH_2^+Cl^-$), 1600 w (C=C), 1510 s (C=C), 1450 m, 1400 m, 1380 m, 1220 s, 1200 s, 1040 m, 1020 s, 740 m, 700 m.

Massenspektrum: (220°C, $10^{-6}$ Torr)

m/z (rel. Int.): 451(2,$M^+$), 360(1), 318(53), 269(5), 217(22), 163(42), 139(38), 135(85), 119(76), 105(57),91(100), 77(60), 65(52).

$^1$H-NMR-Spektrum (DMSO-$d_6$): (60 MHz)

| δ/ppm | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 1,08 | (d) | 3H | $\underline{CH_3}$-CH-$CH_2$- | J= 7 Hz |
| 2,17 | (s) | 3H | Ar-$\underline{CH_3}$ | |
| 2,29 | (s) | 3H | -N-Ph-$\underline{CH_3}$(p) | |

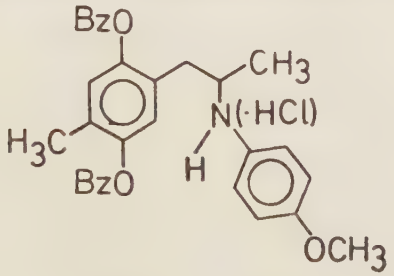
| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| δ/ppm | : | 2,90 | (mc) 2H | Ar-$\underline{CH_2}$-CH- |
| | | 3,75 | (mc) 1H | Ar-$CH_2$-$\underline{CH}$-$CH_2$- |
| | | 4,97 | (s) 2H | -O-$\underline{CH_2}$-Ph |
| | | 5,02 | (s) 2H | -O-$\underline{CH_2}$-Ph |
| | | 6,81 | (s) 1H | Aryl-$\underline{H}^3$ |
| | | 6,91 | (s) 1H | Aryl-$\underline{H}^6$ |
| | | 7,38 | (mc) 16H | -O-$CH_2$-$\underline{Ph}$ (2x) und -N-$\underline{Ph}$-$\underline{CH_3}$(p) (4H) und -$\underline{NH_2^+}Cl^-$ (austauschbar) |

Base:

Vorschrift: AAV 2

Die Base stellt ein braunes,nicht kristallisierbares Öl dar.

N-(4-Methyloxyphenyl)-2-(2,5-dibenzyloxy-4-methyl-phenyl)-1-methyl-ethylaminhydrochlorid (62c·HCl)




Vorschrift:

1. AAV 3: 20,0 g (0,056 mol) Keton 25a

7,5 g (0,061 mol) p-Anisidin

0,1 g (0,0006 mol) p-Toluolsulfonsäure

150 ml Benzol

2. AAV 1: 10,0 g (0,022 mol) Imin 61c

2,0 g (0,053 mol) $LiAlH_4$

200 ml Ether

Ausbeute: 6,6 g = 59,5% d.Th. , weißes Pulver

Schmelzpunkt: 212-213°C

Elementaranalyse: $C_{31}H_{34}ClNO_3$ MG : 504,08 (Base: 467,61)

Ber.: C 73,79 H 6,55 N 2,78

Gef.: C 73,44 H 6,73 N 2,64

IR-Spektrum (KBr):

3040 m/sh (C-H), 3000-2400 m/br (C-H, $NH_2^+Cl^-$), 1610 m/sh (C=C), 1510 s/sh (C=C), 1450 m/sh, 1400 m, 1370 m, 1300 m, 1250 s, 1220 s, 1200 s, 1130 w, 1080 w, 1040 s, 1020 s, 920 w, 860 w, 840 m/sh, 730 m/sh, 700 m/sh.

Massenspektrum: (200°C, $10^{-6}$ Torr)

m/z (rel. Int.): 467(1,$M^+$), 376(1), 318(2), 285(1), 150(100), 91(31), 77(2), 65(8).

$^1$H-NMR-Spektrum (DMSO-$d_6$): (60 MHz)

| δ/ppm | | | | |
|---|---|---|---|---|
| : | 1,09 | (d) | 3H | $\underline{CH_3}$-CH- J= 8 Hz |
| | 2,17 | (s) | 3H | Ar-$\underline{CH_3}$ |
| | 3,10 | (mc) | 3H | Ar-$\underline{CH_2}$-$\underline{CH}$-N- |
| | 3,75 | (s) | 3H | -N-Ph-O-$\underline{CH_3}$ (p) |
| | 4,99 | (s) | 2H | -O-$\underline{CH_2}$-Ph |
| | 5,04 | (s) | 2H | -O-$\underline{CH_2}$-Ph |
| | 6,91 | (s) | 1H | Aryl-$\underline{H}^3$ |
| | 7,01 | (s) | 1H | Aryl-$\underline{H}^6$ |
| | 7,36 | (mc) | 14H | -O-$CH_2$-$\underline{Ph}$ (2x) und -N-$\underline{Ph}$-$OCH_3$(p) |
| | 10,50 | (br) | 2H | -$\underline{NH_2^+}Cl^-$ (austauschbar) |

Base:

Vorschrift: AAV 2

Schmelzpunkt: 87-88°C

Elementaranalyse: $C_{31}H_{33}NO_3$ MG : 467,61

Ber.: C 79,66 H 7,07 N 3,00

Gef.: C 79,49 H 7,25 N 2,85

IR-Spektrum (KBr):

3400 m/br (N-H), 3020 w (C-H), 2980 w (C-H), 2920 w (C-H), 2860 w (C-H), 2820 w (C-H), 1610 m/sh (C=C), 1510 s/sh (C=C), 1470 m, 1450 m, 1400 m, 1380 s, 1340 w, 1320 w, 1300 w, 1250 s, 1240 s, 1230 m, 1210 m, 1200 s/sh, 1190 m, 1160 m, 1040 m/sh, 1010 s/sh, 920 w, 870 w, 820 m, 760 w, 750 m/sh 730 w, 720 m, 700 w.

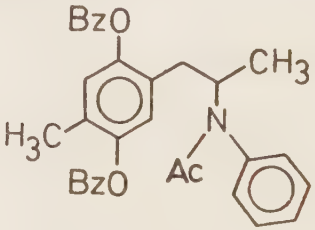
Massenspektrum: (120°C, $10^{-6}$ Torr)

Das Massenspektrum entspricht dem des Hydrochlorids.

$^1$H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$): (60 MHz)

| δ/ppm | | | | |
|---|---|---|---|---|
| : | 1,05 | (d) | 3H | $\underline{CH_3}$-CH- J= 7 Hz |
| | 2,21 | (s) | 3H | Ar-$\underline{CH_3}$ |
| | 2,70 | (mc) | 2H | Ar-$\underline{CH_2}$-CH- |
| | 3,25 | (mc) | 2H | Ar-$CH_2$-$\underline{CH}$-$\underline{NH}$- (ein Proton austauschbar) |
| | 3,65 | (s) | 3H | -N-Ph-O-$\underline{CH_3}$ (p) |
| | 4,98 | (s) | 4H | -O-$\underline{CH_2}$-Ph (2x) |
| | 6,50 | (mc) | 4H | -N-$\underline{Ph}$-$OCH_3$(p) |
| | 6,62 | (s) | 1H | Aryl-$\underline{H}^3$ |
| | 6,73 | (s) | 1H | Aryl-$\underline{H}^6$ |
| | 7,35 | (mc) | 10H | -O-$CH_2$-$\underline{Ph}$ (2x) |

N-Acetyl-N-phenyl-2-(2,5-dibenzyloxy-4-methyl-phenyl)-1-methyl-ethylamin (63a)




Vorschrift: AAV 4

1,0 g (0,0023 mol) Amin 62a

20 ml Acetanhydrid

Ausbeute: 0,8 g = 72,9% d.Th. , weiße Kristalle

Schmelzpunkt: 91-92°C

Elementaranalyse: $C_{32}H_{33}NO_3$ MG : 479,62

Ber.: C 80,17 H 6,89 N 2,92

Gef.: C 80,48 H 7,01 N 2,75

IR-Spektrum (KBr):

3020 w (C-H), 2980 w/sh (C-H), 2920 m (C-H), 1660 s (C=O), 1610 w (C=C), 1510 s (C=C), 1490 m/sh, 1450 m, 1400 m, 1390 s/sh, 1360 m, 1290 m, 1250 w, 1220 s, 1200 s, 1120 w, 1080 w, 1030 s, 1020 s, 920 w, 870 w, 850 w, 780 w, 750 m, 730 m, 700 s.

Massenspektrum: (150°C, $10^{-6}$ Torr)

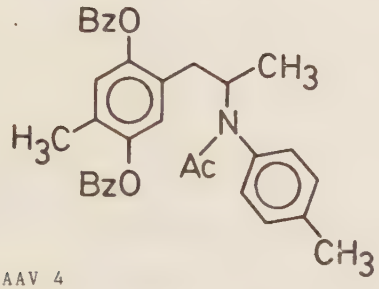
m/z (rel. Int.): 479(2,$M^+$), 388(2), 346(10), 253(10), 162(21), 120(75), 91(100), 77(18), 65(13).

$^1$H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$): (60 MHz)

| δ/ppm | | | | |
|---|---|---|---|---|
| : | 1,10 | (d) | 3H | $\underline{CH_3}$-CH- J= 7 Hz |
| | 1,70 | (s) | 3H | $\underline{CH_3}$-CO-N- |
| | 2,25 | (s) | 3H | Ar-$\underline{CH_3}$ |
| | 2,85 | (mc) | 2H | Ar-$\underline{CH_2}$-CH- |
| | 3,45 | (mc) | 1H | Ar-$CH_2$-$\underline{CH}$-N-Ac |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| δ/ppm | : 4,90 | (s) | 2H | -O-$\underline{CH_2}$-Ph |
| | 5,00 | (s) | 2H | -O-$\underline{CH_2}$-Ph |
| | 6,71 | (s) | 1H | Aryl-$\underline{H}^3$ |
| | 6,90 | (s) | 1H | Aryl-$\underline{H}^6$ |
| | 7,25 | (mc) | 15H | -O-$CH_2$-$\underline{Ph}$ (2x) und -NH-$\underline{Ph}$ |

N-Acetyl-N-(4-methylphenyl)-2-(2,5-dibenzyloxy-4-methyl-phenyl)-1-methyl-ethylamin (63b)




Vorschrift: AAV 4

1,2 g (0,0027 mol) Amin 62b

20 ml Acetanhydrid

Ausbeute: 0,8 g = 60,1% d.Th., weiße Kristalle

Schmelzpunkt: 121-122°C

Elementaranalyse: $C_{33}H_{35}NO_3$ MG : 493,65

Ber.: C 80,33 H 7,10 N 2,84

Gef.: C 80,56 H 7,24 N 2,60

IR-Spektrum (KBr):

3020 w (C-H), 2980 w/sh (C-H),2920 w (C-H), 1660 s (C=O), 1610 w (C=C), 1510 s (C=C), 1460 m/sh, 1410 m, 1380 m, 1300 m/sh, 1220 s, 1200 m, 1080 w, 1050 m, 1030 m, 860 w, 850 w, 830 w, 740 m, 700 m.

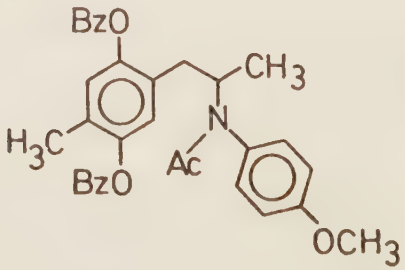
Massenspektrum: (150°C, $10^{-6}$ Torr)

m/z (rel. Int.): 493(5,$M^+$), 402(2), 360(5), 345(60), 269(5), 253(50), 176(45), 164(15), 134(65), 91(100), 77(5), 65(11).

$^1$H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$): (60 MHz)

| δ/ppm | | | | |
|---|---|---|---|---|
| : | 1,10 | (d) | 3H | $\underline{CH_3}$-CH-$CH_2$- J= 7 Hz |
| | 1,72 | (s) | 3H | $\underline{CH_3}$-CO-N- |
| | 2,25 | (s) | 3H | Ar-$\underline{CH_3}$ |
| | 2,35 | (s) | 3H | -N-Ph-$\underline{CH_3}$(p) |
| | 2,85 | (mc) | 2H | Ar-$\underline{CH_2}$-CH-N- |
| | 4,91 | (s) | 2H | -O-$\underline{CH_2}$-Ph |
| | 5,01 | (s) | 2H | -O-$\underline{CH_2}$-Ph |
| | 5,15 | (mc) | 1H | Ar-$CH_2$-$\underline{CH}$-N-Ac |
| | 6,71 | (s) | 2H | Aryl-$\underline{H}^{3/6}$ |
| | 6,98 | (d) | 2H | -N-$\underline{Ph}$-$CH_3$(p) (AA'BB'-Syst., J= 10 Hz) |
| | 7,02 | (d) | 2H | -N-$\underline{Ph}$-$CH_3$(p) (AA'BB'-Syst., J= 10 Hz) |
| | 7,25 | (s) | 10H | -O-$CH_2$-$\underline{Ph}$ (2x) |

N-Acetyl-N-(4-methyloxyphenyl)-2-(2,5-dibenzyloxy-4-methyl-phenyl)-1-methyl-ethylamin (63c)




Vorschrift: AAV 4

1,2 g (0,0026 mol) Amin 62c

20 ml Acetanhydrid

Ausbeute: 0,8 g = 61,1% d.Th. , weiße Kristalle

Schmelzpunkt: 134-135°C

Elementaranalyse: $C_{33}H_{35}NO_4$ MG : 509,65

Ber.: C 77,80 H 6,88 N 2,75

Gef.: C 77,66 H 7,14 N 2,73

IR-Spektrum (KBr):

3060 w (C-H), 3020 w (C-H), 3000w (C-H), 2960 w/sh (C-H), 2920 w (C-H), 2840 w/sh (C-H), 1650 s/sh (C=O), 1600 w (C=C), 1510 s/sh (C=C), 1460 m, 1450 m, 1400 s, 1380 s/sh, 1330 w, 1310 m, 1290 m, 1250 m/sh, 1220 s/sh, 1200 s, 1150 w, 1130 w, 1110 w, 1080 w, 1040 s, 1030 s, 910 w, 860 w, 850 m, 840 m, 770 w, 740 s/sh, 710 w, 700 m.

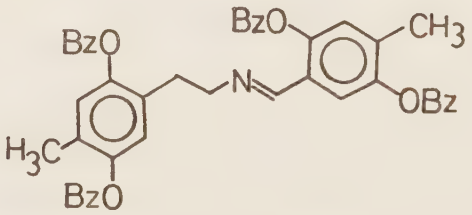
Massenspektrum: (160° C, $10^{-6}$ Torr)

m/z (rel. Int.): 509(1,$M^+$), 418(1), 377(2), 344(10), 327(1), 253(9), 192(15), 150(89), 91(100), 77(12), 65(7), 43(17).

$^1$H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$): (60 MHz)

| δ/ppm | | | | |
|---|---|---|---|---|
| : | 1,06 | (d) | 3H | $\underline{CH_3}$-CH- J= 7 Hz |
| | 1,70 | (s) | 3H | $\underline{CH_3}$-CO-N- |
| | 2,23 | (s) | 3H | Ar-$\underline{CH_3}$ |
| | 2,80 | (mc) | 2H | Ar-$\underline{CH_2}$-CH- |
| | 3,77 | (s) | 3H | -N-Ph-O$\underline{CH_3}$ (p) |
| | 4,91 | (s) | 2H | -O-$\underline{CH_2}$-Ph |
| | 4,95 | (mc) | 1H | Ar-$CH_2$-$\underline{CH}$-N-Ac |
| | 5,01 | (s) | 2H | -O-$\underline{CH_2}$-Ph |
| | 6,70 | (s) | 2H | Aryl-$\underline{H}^{3/6}$ |
| | 6,81 | (mc) | 4H | -N-$\underline{Ph}$-$OCH_3$(p) |
| | 7,25 | (mc) | 10H | -O-$CH_2$-$\underline{Ph}$ (2x) |

N-[1-(2,5-Dibenzyloxy-4-methyl-phenyl)-ethyl]-2,5-dibenzyl-oxy-4-methyl-benzaldimin ( 64a )




Vorschrift: AAV 3

10,0 g (0,029 mol) Amin 52

10,0 g (0,029 mol) Aldehyd 13

0,1 g (0,0006 mol) p-Toluolsulfonsäure

100 ml Benzol

Ausbeute: 18,5 g = 96,4% d.Th. , hellbeiges Pulver

Schmelzpunkt: 154-155°C

Elementaranalyse: $C_{45}H_{43}NO_4$ MG = 61,85

Ber.: C 81,67 H 6,55 N 2,12

Gef.: C 81,90 H 6,66 N 1,85

IR-Spektrum (KBr):

3060 w (C-H), 3040 m (C-H), 2920 m/sh (C-H), 2880 m/sh (C-H), 1630 m (C=N), 1610 m (C=C), 1570 m/sh (C=C), 1510 s/sh (C=C), 1450 m/sh, 1410 s, 1380 s/sh, 1340 w, 1300 w, 1270 m/sh, 1220 s, 1200 vs/sh, 1080 w, 1020 vs/sh, 920 m, 880 m, 860 m, 850 w, 770 w, 750 m/sh, 730 m, 710 s, 650 w.

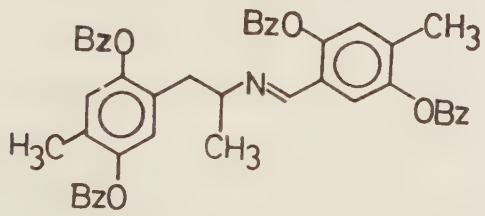
Massenspektrum: (160°C, $10^{-6}$ Torr)

m/z (rel. Int.): 661(2,$M^+$), 570(2), 584(4), 479(2), 463(1), 388(1), 297(1), 91(100), 77(11), 65(3)

$^1$H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$): (80 MHz)

| δ/ppm | | | | |
|---|---|---|---|---|
| : | 2,20 | (s) | 3H | Ar-$\underline{CH_3}$ |
| | 2,26 | (s) | 3H | Ar-$\underline{CH_3}$ |
| | 3,03 | (mc) | 2H | Ar-$\underline{CH_2}$-$CH_2$- |
| | 3,83 | (mc) | 2H | Ar-$CH_2$-$\underline{CH_2}$-N- |
| | 5,00 | (mc) | 8H | -O-$\underline{CH_2}$-Ph (4x) |
| | 6,77 | (mc) | 3H | Aryl-$\underline{H}^{3/3'/6}$ |
| | 7,32 | (mc) | 20H | -O-$CH_2$-$\underline{Ph}$ (4x) |
| | 7,58 | (s) | 1H | Aryl-$\underline{H}^{6'}$ |
| | 8,53 | (s) | 1H | -N=$\underline{CH}$-Ar |

N-[1-(2,5-Dibenzyloxy-4-methyl-phenyl)-1-methyl-ethyl]-2,5-dibenzyloxy-4-methyl-benzaldimin (64b)




Vorschrift: AAV 3

10,0 g (0,029 mol) Amin 54

10,0 g (0,029 mol) Aldehyd 13

0,1 g (0,0006 mol) p-Toluolsulfonsäure

100 ml Benzol

Ausbeute: 17,2 g = 87,8% d.Th., hellbeiges Pulver

Schmelzpunkt: 145-146°C

Elementaranalyse: $C_{46}H_{45}NO_4$ MG : 675,87

Ber.: C 81,75 H 6,71 N 2,07

Gef.: C 81,97 H 6,83 N 1,89

IR-Spektrum (KBr):

3060 w (C-H), 3040 w (C-H), 2960 w (C-H), 2920 w (C-H), 2880 w (C-H), 1630 m (C=N), 1610 w (C=C), 1500 s/sh (C=C), 1450 m, 1410 m, 1380 s/sh, 1270 m, 1220 s, 1200 s/sh, 1120 w, 1080 w, 1030 s/sh, 910 w, 850 w/sh, 750 m/sh, 730 m, 700 m.

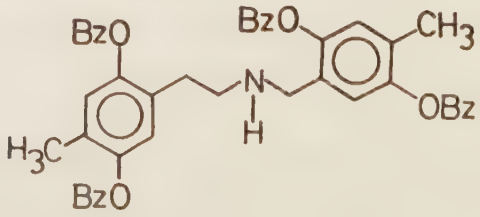
Massenspektrum: (220°C, $10^{-6}$ Torr)

m/z (rel. Int.): 675(1,$M^+$), 584(1), 568(2), 493(1), 477(1), 402(2), 358(3), 315(2), 313(1), 177(5), 163(6), 91(100), 77(8), 65(2).

$^1$H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$): (80 MHz)

| δ/ppm | | | | |
|---|---|---|---|---|
| : | 1,31 | (d) | 3H | $\underline{CH_3}$-CH- J= 6,3 Hz |
| | 2,16 | (s) | 3H | Ar-$\underline{CH_3}$ |
| | 2,23 | (s) | 3H | Ar-$\underline{CH_3}$ |
| | 2,80 | (mc) | 2H | Ar-$\underline{CH_2}$-CH- |
| | 3,35 | (mc) | 1H | Ar-$CH_2$-$\underline{CH}$-N- |
| | 4,89 | (mc) | 8H | -O-$\underline{CH_2}$-Ph (4x) |
| | 6,71 | (mc) | 3H | Aryl-$\underline{H}^{3/3'/6}$ |
| | 7,30 | (mc) | 20H | -O-$CH_2$-$\underline{Ph}$ (4x) |
| | 7,61 | (s) | 1H | Aryl-$\underline{H}^{6'}$ |
| | 8,38 | (s) | 1H | -N=$\underline{CH}$-Ar |

N-[(2,5-Dibenzyloxy-4-methyl-phenyl)-methyl]-2-(2,5-dibenzyloxy-4-methyl-phenyl)-ethylamin (65a)




Vorschrift: AAV 1 (ohne Einleiten von HCl-Gas)

10 g (0,015 mol) Imin 64a

2,0 g (0,053 mol) $LiAlH_4$

200 ml Tetrahydrofuran

Nach Abdestillieren des Lösungsmittels bleibt ein hellgelbes Öl zurück, das bei Zugabe von Ether kristallisiert und die freie Base als weißes Pulver liefert.

Ausbeute: 8,0 g = 80,3% d.Th.

Schmelzpunkt: 140-141°C

Elementaranalyse: $C_{45}H_{45}NO_4$ MG : 663,86

Ber.: C 81,42 H 6,83 N 2,11

Gef.: C 81,82 H 6,76 N 2,07

IR-Spektrum (KBr):

3600-3300 m/br (N-H), 3060 w (C-H), 3040 m (C-H), 2920 m (C-H), 2880 m (C-H), 2800 w (C-H), 1610 w (C=C), 1510 s (C=C), 1450 m/sh, 1400 s, 1380 s, 1370 m, 1300 m, 1220 vs, 1200 vs/sh, 1150 m, 1110 w, 1080 w, 1020 vs, 920 m, 880 m, 860 s, 750 s/sh, 720 m, 700 vs/sh, 650 m.

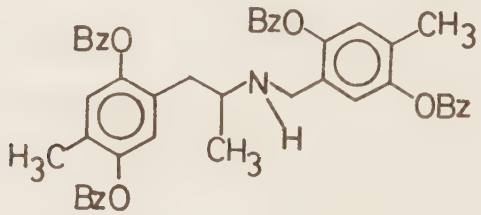
Massenspektrum: (220°C, $10^{-6}$ Torr)

m/z (rel. Int.): 663(1,$M^+$), 572(1), 557(1), 481(1), 390(2), 317(2), 299(1), 227(3), 91(100), 77(2), 65(13).

$^1$H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$): (80 MHz)

| δ/ppm : | | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 1,50 | (br) | 1H | -NH- (austauschbar) |
| | 2,22 | (s) | 6H | Ar-$CH_3$ (2x) |
| | 2,82 | (s) | 4H | Ar-$CH_2$-$CH_2$-N- |
| | 3,79 | (s) | 2H | -N-$CH_2$-Ar |
| | 4,98 | (s) | 8H | -O-$CH_2$-Ph (4x) |
| | 6,71 | (s) | 3H | Aryl-H$^{3/3'/6}$ |
| | 6,81 | (s) | 1H | Aryl-H$^{6'}$ |
| | 7,31 | (mc) | 20H | -O-$CH_2$-Ph (4x) |

N-[(2,5-Dibenzyloxy-4-methyl-phenyl)-methyl]-2-(2,5-dibenzyloxy-4-methyl-phenyl)-1-methyl-ethylamin (65b)




Vorschrift: AAV 1 (ohne Einleiten von HCl-Gas)

10,0 g (0,015 mol) Imin 64b

2,0 g (0,053 mol) $LiAlH_4$

200 ml Tetrahydrofuran

Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels bleibt ein farbloses Öl zurück, das bei Zugabe von Ether kristallisiert und die freie Base als weißes Pulver liefert.

Ausbeute: 6,5 g = 65,8% d.Th.

Schmelzpunkt: 94-95°C

Elementaranalyse: $C_{46}H_{47}NO_4$ MG : 677,89

Ber.: C 81,51 H 6,99 N 2,07

Gef.: C 81,15 H 7,04 N 1,97

IR-Spektrum (KBr):

3500-3400 m/br (N-H), 3060 m (C-H), 3020 m (C-H), 2920 m (C-H), 2860 m (C-H), 1610 w (C=C), 1510 s (C=C), 1450 m/sh, 1400 s, 1390 s, 1220 vs, 1200 vs, 1120 w, 1080 w, 1030 vs/sh, 910 m, 890 m, 870 m, 750 m/sh, 710 s, 690 m.

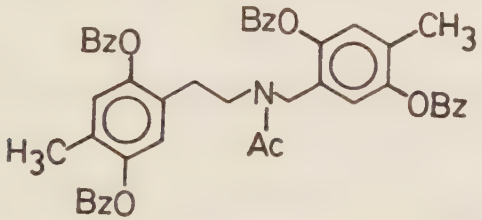
Massenspektrum: (240°C, $10^{-6}$ Torr)

m/z (rel. Int.): 677(1,$M^+$), 586(1), 568(1), 495(1), 404(1), 360(5), 317(6), 313(1), 178(8), 91(100), 77(1), 65(5).

$^1$H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$): (80 MHz)

| δ/ppm | | | | |
|---|---|---|---|---|
| : | 1,05 | (d) | 3H | $\underline{CH_3}$-CH- J= 5,8 Hz |
| | 1,80 | (br) | 1H | -$\underline{NH}$- (austauschbar) |
| | 2,18 | (s) | 6H | Ar-$\underline{CH_3}$ (2x) |
| | 2,70 | (mc) | 3H | Ar-$\underline{CH_2}$-$\underline{CH}$- |
| | 3,79 | (mc) | 2H | -N-$\underline{CH_2}$-Ar |
| | 4,85 | (mc) | 8H | -O-$\underline{CH_2}$-Ph (4x) |
| | 6,67 | (mc) | 4H | Aryl-$\underline{H}^{3/3'/6/6'}$ |
| | 7,29 | (mc) | 20H | -O-$CH_2$-$\underline{Ph}$ (4x) |

N-Acetyl-N-[(2,5-dibenzyloxy-4-methyl-phenyl)-methyl]-2-(2,5-dibenzyloxy-4-methyl-phenyl)-ethylamin (66a)




Vorschrift: AAV 4

1,0 g (0,0015 mol) Amin 65a

20 ml Acetanhydrid

Ausbeute: 0,7 g = 65,8% d.Th., weißes Pulver

Schmelzpunkt: 73-74°C

Elementaranalyse: $C_{47}H_{47}NO_5$ MG : 705,90

Ber.: C 79,97 H 6,71 N 1,98

Gef.: C 79,93 H 6,73 N 1,79

IR-Spektrum (KBr):

3060 w (C-H), 3040 m (C-H), 2920 m (C-H), 2860 m (C-H), 1640 s/sh (C=O), 1610 w (C=C), 1510 s (C=C); 1450 s, 1400 s/sh, 1380 m, 1220 s, 1200 s, 1080 w, 1030 s/sh, 970 w, 910 w, 860 m, 740 m, 690 m/sh.

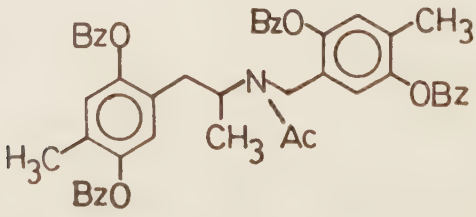
Massenspektrum: (240°C, $10^{-6}$ Torr)

m/z (rel. Int.): 705(1,$M^+$), 614(1), 523(1), 432(1), 375(1), 341(1), 91(100), 77(12), 65(5), 43(22).

$^1$H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$): (80 MHz)

| δ/ppm : | | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 1,76 u. 1,86 | (je s) | 3H | $\underline{CH_3}$-CO-N- (2 Rotamere) |
| | 2,22 | (s) | 6H | Ar-$\underline{CH_3}$ (2x) |
| | 2,78 | (mc) | 2H | Ar-$\underline{CH_2}$-$CH_2$- |
| | 3,56 | (mc) | 2H | Ar-$CH_2$-$\underline{CH_2}$-N- |
| | 4,27 u. 4,63 | (je s) | 2H | -N-$\underline{CH_2}$-Ar |
| | 4,90 | (mc) | 8H | -O-$\underline{CH_2}$-Ph (4x) |
| | 6,46 u. 6,76 | (je mc) | 4H | Aryl-$\underline{H}^{3/3'/6/6'}$ |
| | 7,33 | (mc) | 20H | -O-$CH_2$-$\underline{Ph}$ (4x) |

N-Acetyl-N-[(2,5-dibenzyloxy-4-methyl-phenyl)-methyl]-2-(2,5-dibenzyloxy-4-methyl-phenyl)-1-methyl-ethylamin (66b)




Vorschrift: AAV 4

1,0 g (0,0015 mol) Amin 65b

20 ml Acetanhydrid

Ausbeute: 0,8 g = 74,1% d.Th., weißes Pulver

Schmelzpunkt: 109-110°C

Elementaranalyse: $C_{48}H_{49}NO_5$ MG : 719,93

Ber.: C 80,08 H 6,86 N 1,95

Gef.: C 79,81 H 7,08 N 1,87

IR-Spektrum (KBr):

3060 w (C-H), 3040 w (C-H), 2920 m (C-H), 2880 w (C-H), 1640 s/sh (C=O), 1610 w (C=C), 1510 s (C=C), 1450 s/sh, 1410 m, 1380 m/sh, 1340 m, 1280 m, 1220 s, 1200 s/sh, 1120 w, 1080 w, 1020 s, 920 w, 850 w, 750 m, 740 m, 710 m, 700 m.

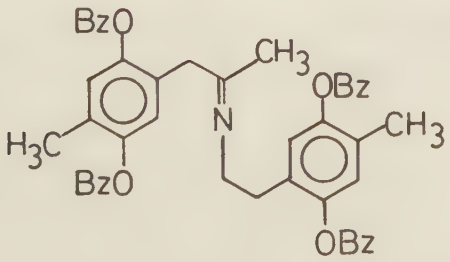
Massenspektrum: (270°C, $10^{-6}$ Torr)

m/z (rel. Int.): 719(1,$M^+$), 628(1), 537(1), 446(1), 403(1), 376(1), 344(2), 91(100), 77(1), 65(7), 43(19).

$^1$H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$): (80 MHz)

| δ/ppm | | | | |
|---|---|---|---|---|
| : | 0,87 u. 1,07 | (je d) | 3H | $\underline{CH_3}$-CH- J= 6,9 Hz, (2 Rotamere) |
| | 1,75 u. 1,78 | (je s) | 3H | $\underline{CH_3}$-CO-N- (2 Rot.) |
| | 2,21 | (s) | 6H | Ar-$\underline{CH_3}$ (2x) |
| | 2,90 | (mc) | 2H | Ar-$\underline{CH_2}$-$\underline{CH}$- |
| | 4,27 | (s) | 2H | -N-$\underline{CH_2}$-Ar |
| | 4,96 | (mc) | 9H | -O-$\underline{CH_2}$-Ph (4x) und Ar-$CH_2$-$\underline{CH}$-N-Ac |
| | 6,74 | (mc) | 4H | Aryl-$\underline{H}^{3/3'/6/6'}$ |
| | 7,35 | (mc) | 20H | -O-$CH_2$-$\underline{Ph}$ (4x) |

N-[2-(2,5-Dibenzyloxy-4-methyl-phenyl)-ethyl]-2-(2,5-dibenzyloxy-4-methyl-phenyl)-1-methyl-ethanimin (67)



Vorschrift: AAV 3 (2 Tage )

10,0 g (0,028 mol) Keton 25a

10,0 g (0,028 mol) Amin 52

0,1 g (0,0006 mol) p-Toluolsulfonsäure

150 ml Benzol

Ausbeute: 8,5 g = 44,5% d.Th. , weißes Pulver

Schmelzpunkt: 99-100°C

Elementaranalyse: $C_{47}H_{47}NO_4$ MG : 689,90

Ber.: C 81,86 H 6,82 N 2,03

Gef.: C 81,64 H 6,89 N 1,97

IR-Spektrum (KBr):

3030 m/sh (C-H), 2920 m/sh (C-H), 1640 w (C=N), 1610 w (C=C), 1510 m/sh (C=C), 1450 m, 1400 m, 1380 m, 1300 w, 1220 s, 1200 s, 1020 s, 910 s/sh, 870 w/sh, 750 m/sh, 700 s/sh.

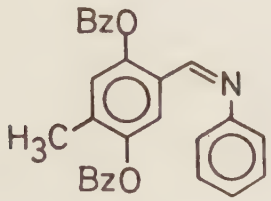
Massenspektrum: (150°C, $10^{-6}$ Torr)

m/z (rel. Int.): 689(2,$M^+$), 647(5), 599(1), 584(5), 508(1), 348(10), 318(11), 255(15), 227(21), 165(5), 149(10), 91(100), 77(14),65(11).

$^1$H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$): (60 MHz)

| δ/ppm | | | |
|---|---|---|---|
| 1,52 und 1,83 | (je s) | 3H | $\underline{CH_3}$-C=N- (2 Rotamere) |
| 2,25 | (s) | 3H | Ar-$\underline{CH_3}$ |
| 2,85 | (mc) | 4H | Ar-$\underline{CH_2}$- (2x) |
| 3,50 | (mc) | 2H | Ar-$CH_2$-$\underline{CH_2}$-N- |
| 5,00 | (s) | 8H | -O-$\underline{CH_2}$-Ph (4x) |
| 6,75 | (s) | 2H | Aryl-$\underline{H}^6$ (2x) |
| 6,78 | (s) | 2H | Aryl-$\underline{H}^3$ (2x) |
| 7,34 | (mc) | 20H | -O-$CH_2$-$\underline{Ph}$ (4x) |

N-Phenyl-2,5-dibenzyloxy-4-methyl-benzaldimin ( 68a )




Vorschrift: AAV 3

10,0 g (0,0292 mol) Aldehyd 13

3,5 g (0,0376 mol) Anilin

0,1 g (0,0006 mol) p-Toluolsulfonsäure

100 ml Benzol

Ausbeute: 10,8 g = 90,9% d.Th. , hellbeiges Pulver

Schmelzpunkt: 120-121°C

Elementaranalyse: $C_{28}H_{25}NO_2$ MG : 407,52

Ber.: C 82,56 H 6,14 N 3,44

Gef.: C 82,60 H 6,35 N 3,61

IR-Spektrum (KBr):

3060 w (C-H), 3020 w (C-H), 2900 w (C-H), 2860 w (C-H),
1620 m (C=N), 1610 m/sh (C=C), 1580 s/sh (C=C), 1500 s/sh (C=C),
1450 m, 1410 s, 1380 s/sh, 1280 m/sh, 1220 vs, 1200 vs, 1160 m,
1070 w, 1040 s, 1020 s, 970 w, 910 w, 850 m, 780 m, 760 m,
740 m/sh, 720 s, 700 s.

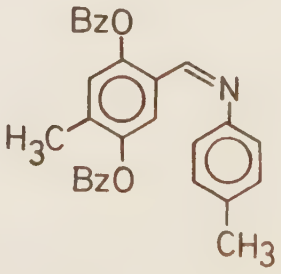
Massenspektrum: (120°C, $10^{-6}$ Torr)

m/z (rel. Int.): 407(1,$M^+$), 316(1), 225(1), 91(100), 77(12),
65(8).

$^1$H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$): (60 MHz)

| δ/ppm | | | | |
|---|---|---|---|---|
| : | 2,28 | (s) | 3H | Ar-$CH_3$ |
| | 5,03 | (s) | 2H | -O-$CH_2$-Ph |
| | 5,05 | (s) | 2H | -O-$CH_2$-Ph |
| | 6,81 | (s) | 1H | Aryl-$H^3$ |
| | 7,19 | (mc) | 5H | -N-Ph |
| | 7,31 | (s) | 10H | -O-$CH_2$-Ph (2x) |
| | 7,73 | (s) | 1H | Aryl-$H^6$ |
| | 8,82 | (s) | 1H | Ar-CH=N- |

N-(4-Methylphenyl)-2,5-dibenzyloxy-4-methyl-benzaldimin (68b)




Vorschrift: AAV 3

10,0 g (0,0292 mol) Aldehyd 13

3,5 g (0,0327 mol) p-Toluidin

0,1 g (0,0006 mol) p-Toluolsulfonsäure

100 ml Benzol

Ausbeute: 11,1 g = 90,2% d.Th., hellbeiges Pulver

Schmelzpunkt: 127-128°C

Elementaranalyse: $C_{29}H_{27}NO_2$ MG : 421,54

Ber.: C 82,66 H 6,41 N 3,33

Gef.: C 83,00 H 6,47 N 3,54

IR-Spektrum (KBr):

3020 m (C-H), 2920 m/sh (C-H), 2860 m (C-H), 1620 m (C=N), 1590 s/sh (C=C), 1500 s/sh (C=C), 1450 m, 1420 s/sh, 1380 s, 1370 m, 1300 m, 1270 m/sh, 1220 vs, 1200 vs, 1180 m, 1160 m, 1110 w, 1080 w/sh, 1040 s, 1020 s, 970 w, 940 w, 920 w, 900 w, 870 w, 860 m, 850 m, 830 m, 820 m, 760 m, 750 s, 740 m, 730 m, 710 s, 700 m, 690 m.

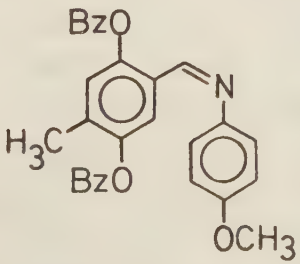
Massenspektrum: (120°C, $10^{-6}$ Torr)

m/z (rel. Int.): 421(1,$M^+$), 330(5), 315(9), 239(5), 91(100), 77(15), 65(9).

$^1$H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$): (60 MHz)

| δ/ppm | | | | |
|---|---|---|---|---|
| : | 2,26 | (s) | 3H | Ar-$CH_3$ |
| | 2,30 | (s) | 3H | -N-Ph-$CH_3$(p) |
| | 5,02 | (s) | 2H | -O-$CH_2$-Ph |
| | 5,07 | (s) | 2H | -O-$CH_2$-Ph |
| | 6,80 | (s) | 1H | Aryl-H$^3$ |
| | 7,08 | (s) | 4H | -N-Ph-$CH_3$(p) |
| | 7,31 | (s) | 10H | -O-$CH_2$-Ph (2x) |
| | 7,71 | (s) | 1H | Aryl-H$^6$ |
| | 8,83 | (s) | 1H | Ar-CH=N- |

N-(4-Methyloxyphenyl)- 2,5-dibenzyloxy-4-methyl-benzaldimin (68c)




Vorschrift: AAV 3

10,0 g (0,029 mol) Aldehyd 13

3,2 g (0,029 mol) p-Anisidin

0,1 g (0,0006 mol) p-Toluolsulfonsäure

150 ml Benzol

Ausbeute: 11,6 g = 90,9% d.Th., hellbeiges Pulver

Schmelzpunkt: 121-122°C

Elementaranalyse: $C_{29}H_{27}NO_3$ MG : 437,54

Ber.: C 79,63 H 6,18 N 3,20

Gef.: C 79,50 H 6,12 N 3,04

IR-Spektrum (KBr):

3060 w (C-H), 3020 w (C-H), 3000 w (C-H), 2960 w (C-H), 2920 w (C-H), 2820 w (C-H), 1610 s/sh (C=N, C=C), 1510 s/sh (C=C), 1450 s/sh, 1410 m/sh, 1390 m, 1370 m, 1290 m, 1270 m, 1250 s, 1220 s, 1200 s, 1170 m, 1100 m, 1040 s, 1030 s/sh, 920 w/sh, 870 w/sh, 860 m, 840 m/sh, 780 m, 740 m, 710 m, 700 m.

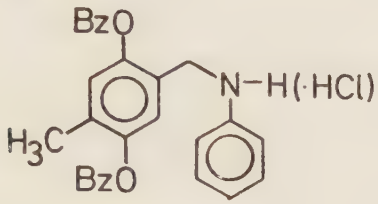
Massenspektrum: (130°C, $10^{-6}$ Torr)

m/z (rel. Int.): 437(1,$M^+$), 346(2), 332(2), 315(3), 123(12), 91(100), 77(12), 65(7).

$^1$H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$): (60 MHz)

| δ/ppm | | | | |
|---|---|---|---|---|
| : | 2,28 | (s) | 3H | Ar-$\underline{CH}_3$ |
| | 3,76 | (s) | 3H | -N-Ph-O-$\underline{CH}_3$(p) |
| | 5,03 | (s) | 2H | -O-$\underline{CH}_2$-Ph |
| | 5,05 | (s) | 2H | -O-$\underline{CH}_2$-Ph |
| | 6,80 | (s) | 1H | Aryl-$\underline{H}^3$ |
| | 7,10 | (mc) | 4H | -N-$\underline{Ph}$-O-$CH_3$(p) |
| | 7,31 | (s) | 10H | -O-$CH_2$-$\underline{Ph}$ (2x) |
| | 7,71 | (s) | 1H | Aryl-$\underline{H}^6$ |
| | 8,82 | (s) | 1H | Ar-$\underline{CH}$=N- |

N-Phenyl-(2,5-dibenzyloxy-4-methyl-phenyl)-methylamin-hydrochlorid (69a·HCl)




Vorschrift: AAV 1

10,0 g (0,025 mol) Imin 68a

2,0 g (0,053 mol) $LiAlH_4$

150 ml Ether

Ausbeute: 9,4 g = 84,3% d.Th., weißes Pulver

Schmelzpunkt: 177-178°C

Elementaranalyse: $C_{28}H_{28}ClNO_2$ MG : 445,99 (Base: 409,53)

Ber.: C 75,42 H 6,29 N 3,14

Gef.: C 75,61 H 6,33 N 3,21

IR-Spektrum (KBr):

3060 w (C-H), 3020 w (C-H), 3000-2500 s/br (C-H, $NH_2^+Cl^-$), 1610 m/sh (C=C), 1570 m (C=N, C=C), 1510 m/sh (C=C), 1470 m, 1450 m, 1410 s, 1390 s, 1300 m, 1280 m, 1220 vs, 1200 vs, 1180 m, 1110 w, 1080 w, 1020 vs, 920 m/sh, 900 w, 880 m, 870 m, 780 w, 750 s, 710 s, 690 s, 650 m.

Massenspektrum: (130°C, $10^{-6}$ Torr)

m/z (rel. Int.): 409(1,$M^+$), 318(1), 227(2), 226(2), 210(2), 183(4), 91(100), 77(6), 65(10).

$^1$H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$): (60 MHz)

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| δ/ppm : | 2,18 | (s) | 3H | Ar-$\underline{CH_3}$ |
| | 4,36 | (s) | 2H | Ar-$\underline{CH_2}$-N- |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| δ/ppm | : 4,81 | (s) | 2H | -O-$\underline{CH_2}$-Ph |
| | 5,03 | (s) | 2H | -O-$\underline{CH_2}$-Ph |
| | 6,63 | (s) | 1H | Aryl-$\underline{H}^3$ |
| | 7,09 | (s) | 5H | -N-$\underline{Ph}$ |
| | 7,20 | (s) | 1H | Aryl-$\underline{H}^6$ |
| | 7,30 | (s) | 1H | -O-$CH_2$-$\underline{Ph}$ (2x) |
| | 9,50 | (br) | 2H | -$\underline{NH_2^+}Cl^-$ (austauschbar) |

Base:

Vorschrift: AAV 2

Schmelzpunkt: 78-79°C

Elementaranalyse: $C_{28}H_{27}NO_2$ MG : 409,53

Ber.: C 82,15 H 6,60 N 3,42

Gef.: C 82,06 H 6,62 N 3,32

IR-Spektrum (KBr):

3380 s (N-H), 3060 m (C-H), 3020 m/sh (C-H), 2920 m/sh (C-H), 2860 m (C-H), 1600 s (C=C), 1510 vs/sh (C=C), 1450 m/sh, 1410 s, 1390 s, 1360 m, 1260 m, 1220 vs, 1200 s, 1120 w, 1050 s, 1030 s, 980 w, 890 m, 880 m, 860 m, 790 w, 760 s, 730 s/sh, 700 s, 690 s, 650 w.

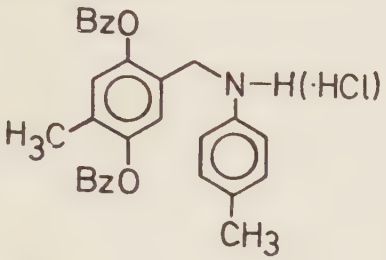
Massenspektrum: (110°C, $10^{-6}$ Torr)

Das Massenspektrum entspricht dem des Hydrochlorids.

$^1$H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$): (60 MHz)

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| δ/ppm | : 2,23 | (s) | 3H | Ar-$\underline{CH_3}$ |
| | 4,00 | (br) | 1H | -$\underline{NH}$- (austauschbar) |
| | 4,29 | (s) | 2H | Ar-$\underline{CH_2}$-N- |
| | 4,91 | (s) | 2H | -O-$\underline{CH_2}$-Ph |
| | 5,01 | (s) | 2H | -O-$\underline{CH_2}$-Ph |
| | 6,75 | (mc) | 7H | Aryl-$\underline{H}^{3/6}$ und -N-$\underline{Ph}$ |
| | 7,31 | (s) | 10H | -O-$CH_2\underline{Ph}$ (2x) |

N-(4-Methylphenyl)-(2,5-dibenzyloxy-4-methyl-phenyl)-methyl-aminhydrochlorid (69b·HCl)




Vorschrift: AAV 1

10,0 g (0,024 mol) Imin 68b

2,0 g (0,053 mol) $LiAlH_4$

200 ml Ether

Ausbeute: 9,5 g = 87,1% d.Th., weißes Pulver

Schmelzpunkt: 163-164°C

Elementaranalyse: $C_{29}H_{30}ClNO_2$ MG : 459,02 (Base: 423,56)

Ber.: C 75,75 H 6,53 N 3,05

Gef.: C 75,80 H 6,57 N 2,94

IR-Spektrum (KBr):

3060 m (C-H), 3040 m (C-H), 2950-2450 m/br (C-H, $NH_2^+Cl^-$), 1610 m/sh (C=C), 1570 w/sh (C=C), 1510 s/sh (C=C), 1450 s, 1410 s, 1390 m/sh, 1320 m, 1300 m, 1220 vs, 1210 s, 1200 s/sh, 1120 w/sh, 1080 w, 1040 s, 1030 s, 1010 m, 970 m, 930 w, 900 w, 870 m, 850 m, 810 m/sh, 770 m, 750 m, 730 m, 710 s/sh.

Massenspektrum: (130°C, $10^{-6}$ Torr)

m/z (rel. Int.): 423(1,$M^+$), 332(2), 317(2), 241(4), 226(4), 197(6), 91(100), 77(6), 65(11).

$^1$H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$): (60 MHz)

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| δ/ppm : | 2,16 | (s) | 3H | Ar-$\underline{CH}_3$ |
| | 2,20 | (s) | 3H | -N-Ph-$\underline{CH}_3$(p) |
| | 4,32 | (s) | 2H | Ar-$\underline{CH}_2$-N- |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| δ/ppm : | 4,82 | (s) | 2H | -O-$\underline{CH_2}$-Ph |
| | 5,01 | (s) | 2H | -O-$\underline{CH_2}$-Ph |
| | 6,62 | (s) | 1H | Aryl-$\underline{H}^6$ |
| | 6,92 | (mc) | 3H | Aryl-$\underline{H}^3$ und -N-$\underline{Ph}$-$CH_3$(p)(2H) |
| | 7,29 | (mc) | 12H | -O-$CH_2$-Ph (2x) und -N-$\underline{Ph}$-$CH_3$(p) (2H) |
| | 9,00 | (br) | 2H | -$\underline{NH_2^+}Cl^-$ (austauschbar) |

Base:

Vorschrift: AAV 2

Schmelzpunkt: 81-82°C

Elementaranalyse: $C_{29}H_{29}NO_2$ MG : 423,56

Ber.: C 82,27 H 6,86 N 3,31

Gef.: C 82,44 H 6,86 N 3,17

IR-Spektrum (KBr):

3400 m (N-H), 3020 w/sh (C-H), 2920 w (C-H), 2840 w (C-H), 1610 m (C=C), 1570 w (C=C), 1510 m (C=C), 1500 s, 1450 m, 1430 m, 1400 m, 1380 m, 1360 m, 1320 m, 1300 w, 1270 m, 1250 m, 1220 s, 1200 s, 1170 m, 1130 m, 1080 m, 1050 m, 1030 s, 1000 w, 990 w, 910 w, 890 m, 860 m, 800 m, 740 s, 700 m, 690 m.

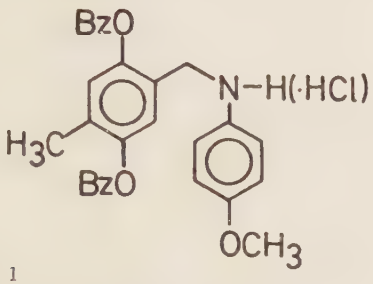
Massenspektrum: (130°C, $10^{-6}$ Torr)

Das Massenspektrum entspricht dem des Hydrochlorids.

$^1$H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$): (80 MHz)

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| δ/ppm : | 2,20 | (s) | 3H | Ar-$\underline{CH_3}$ |
| | 2,30 | (s) | 3H | -N-Ph-$\underline{CH_3}$(p) |
| | 4,62 | (s) | 2H | Ar-$\underline{CH_2}$-N- |
| | 4,95 | (s) | 2H | -O-$\underline{CH_2}$-Ph |
| | 5,15 | (s) | 2H | -O-$\underline{CH_2}$-Ph |
| | 5,50 | (br) | 1H | -$\underline{NH}$- (austauschbar) |
| | 6,94 | (mc) | 6H | Aryl-$\underline{H}^{3/6}$ und -N-$\underline{Ph}$-$CH_3$(p) |
| | 7,35 | (s) | 10H | -O-$CH_2$-$\underline{Ph}$ (2x) |

N-(4-Methyloxyphenyl)-(2,5-dibenzyloxy-4-methyl-phenyl)-methyl-aminhydrochlorid (69c·HCl)




Vorschrift: AAV 1

10,0 g (0,0229 mol) Imin 68c

3,0 g (0,079 mol) $LiAlH_4$

150 ml Ether

Ausbeute: 9,5 g = 87,2% d.Th., weißes Pulver

Schmelzpunkt: 147-148°C

Elementaranalyse: $C_{29}H_{30}ClNO_3$ MG : 476,02 (Base: 439,56)

Ber.: C 73,11 H 6,30 N 2,94

Gef.: C 73,22 H 6,32 N 2,72

IR-Spektrum (KBr):

3040 m/sh (C-H), 2980-2500 m/br (C-H, $NH_2^+Cl^-$), 1610 m/sh (C=C), 1570 m/sh (C=C), 1510 s/sh (C=C), 1450 m/sh, 1410 m, 1360 m, 1310 w, 1300 m, 1250 s, 1220 s, 1200 s/sh, 1110 m, 1080 w, 1040 s, 1020 s, 980 m, 960 w, 910 w, 870 w, 830 m, 800 w, 760 m, 740 m, 730 m, 700 m/sh, 690 m.

Massenspektrum: (130°C, $10^{-6}$ Torr)

m/z (rel. Int.): 439(4,$M^+$), 348(1), 318(2), 257(2), 225(6), 213(9), 123(12), 91(100), 77(4), 65(17).

$^1$H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$): (80 MHz)

| δ/ppm | | | | |
|---|---|---|---|---|
| : | 2,18 | (s) | 3H | Ar-$\underline{CH_3}$ |
| | 3,67 | (s) | 3H | -N-Ph-O-$\underline{CH_3}$(p) |
| | 4,32 | (s) | 2H | Ar-$\underline{CH_2}$-N- |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| δ/ppm : | 4,87 | (s) | 2H | -O-$\underline{CH_2}$-Ph |
| | 5,05 | (s) | 2H | -O-$\underline{CH_2}$-Ph |
| | 6,70 | (mc) | 6H | Aryl-$\underline{H}^{3/6}$ und |
| | | | | -N-$\underline{Ph}$-O-$CH_3$(p) (AA'BB'-Syst.) |
| | 7,33 | (s) | 10H | -O-$CH_2$-$\underline{Ph}$ (2x) |
| | 9,50 | (br) | 2H | -$\underline{NH_2^+}Cl^-$ (austauschbar) |

Base:

Vorschrift: AAV 2

Schmelzpunkt: 88-89°C

Elementaranalyse: $C_{29}H_{29}NO_3$ MG : 439,56

Ber.: C 79,27 H 6,61 N 3,19

Gef.: C 79,12 H 6,64 N 3,44

IR-Spektrum (KBr):

3040 m (N-H), 3060 w (C-H), 3020 w (C-H), 3000 w (C-H), 2940 w (C-H), 2920 w (C-H), 2860 w (C-H), 2820 w (C-H), 1610 w/sh (C=C), 1510 s/sh (C=C), 1450 m, 1430 m, 1400 m, 1380 m, 1360 m, 1330 w, 1300 w, 1250 s/sh, 1220 s, 1200 s, 1170 m, 1120 w/sh, 1080 w/sh, 1040 s, 1030 s, 910 w, 890 w, 870 m, 810 s, 740 s, 700 m.

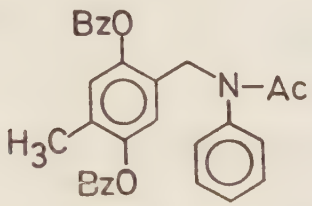
Massenspektrum: (110°C, $10^{-6}$ Torr)

Das Massenspektrum entspricht dem des Hydrochlorids.

$^1$H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$): (60 MHz)

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| δ/ppm : | 2,22 | (s) | 3H | Ar-$\underline{CH_3}$ |
| | 3,60 | (br) | 1H | -$\underline{NH}$- (austauschbar) |
| | 3,70 | (s) | 3H | -N-Ph-O-$\underline{CH_3}$(p) |
| | 4,25 | (s) | 2H | Ar-$\underline{CH_2}$-N- |
| | 4,92 | (s) | 2H | -O-$\underline{CH_2}$-Ph |
| | 5,01 | (s) | 2H | -O-$\underline{CH_2}$-Ph |
| | 6,80 | (mc) | 6H | Aryl-$\underline{H}^{3/6}$ und -N-$\underline{Ph}$-$OCH_3$(p) |
| | 7,31 | (s) | 10H | -O-$CH_2$-$\underline{Ph}$ (2x) |

N-Acetyl-N-phenyl-(2,5-dibenzyloxy-4-methyl-phenyl)-methylamin (70a)




Vorschrift: AAV 4

1,0 g (0,0025 mol) Amin 69a

20 ml Acetanhydrid

Ausbeute: 0,8 g = 72,3% d.Th., weiße Kristalle

Schmelzpunkt: 88-89°C

Elementaranalyse: $C_{30}H_{29}NO_3$ MG : 451,57

Ber.: C 79,72 H 6,43 N 3,10

Gef.: C 79,84 H 6,21 N 3,00

IR-Spektrum (KBr):

3040 w/sh (C-H), 2940 w/sh (C-H), 2860 w (C-H), 1660 s (C=O), 1600 m (C=C), 1510 s/sh (C=C), 1450 m, 1430 m, 1400 s, 1370 s, 1350 m, 1300 m, 1280 m, 1260 m, 1230 m, 1210 s, 1200 s, 1150 w, 1080 m, 1050 s, 1030 m, 1000 w, 970 w, 930 w, 900 w, 860 m, 790 m, 740 s/sh, 700 s, 670 w.

Massenspektrum: (120°C, $10^{-6}$ Torr)

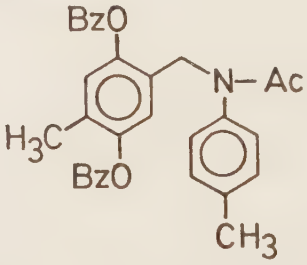
m/z (rel. Int.): 451(1,$M^+$), 360(1), 318(1), 269(1), 227(2), 91(100), 77(6), 65(9), 43(9).

$^1$H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$): (60 MHz)

| δ/ppm | | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 1,78 | (s) | 3H | $\underline{CH_3}$-CO-N- |
| | 2,18 | (s) | 3H | Ar-$\underline{CH_3}$ |
| | 4,66 | (s) | 2H | Ar-$\underline{CH_2}$-N- |
| | 4,91 | (s) | 2H | -O-$\underline{CH_2}$-Ph |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| δ/ppm | : 5,01 | (s) | 2H | -O-$\underline{CH_2}$-Ph |
| | 6,59 | (s) | 1H | Aryl-$\underline{H}^3$ |
| | 6,89 | (s) | 1H | Aryl-$\underline{H}^6$ |
| | 7,20 | (mc) | 15H | -O-$CH_2$-$\underline{Ph}$ (2x) und -N-$\underline{Ph}$ |

N-Acetyl-N-(4-methylphenyl)-(2,5-dibenzyloxy-4-methyl-phenyl)-methylamin ( 70b )




Vorschrift: AAV 4

1,0 g (0,0024 mol) Amin 69b

20 ml Acetanhydrid

Ausbeute: 0,95 g = 86,4% d.Th., weiße Kristalle

Elementaranalyse: $C_{31}H_{31}NO_3$ MG : 465,60

Ber.: C 80,00 H 6,67 N 3,01

Gef.: C 79,69 H 6,84 N 3,05

IR-Spektrum (KBr):

3060 w (C-H), 3040 w (C-H), 2940 w (C-H), 2920 w (C-H), 2860 w (C-H), 1650 s/sh (C=O), 1610 m (C=C), 1510 m/sh (C-H), 1450 m, 1440 m, 1400 s/sh, 1350 m, 1310 w, 1270 m/sh,1220 s, 1200 s/sh, 1100 w, 1080 w, 1040 m/sh, 1030 m, 970 w, 900 w, 880 w, 830 w, 750 m, 740 m/sh, 720 m, 710 m, 700 m/sh.

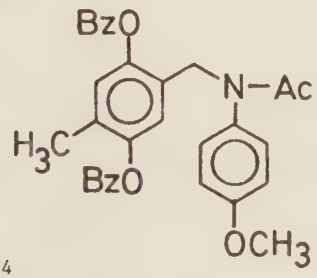
Massenspektrum: (120°C, $10^{-6}$ Torr)

m/z (rel. Int.): 465(2,$M^+$), 374(7), 332(7), 241(9), 91(100), 77(8), 65(10), 43(9).

$^1$H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$): (60 MHz)

| δ/ppm | | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 1,82 | (s) | 3H | $\underline{CH_3}$-CO-N- |
| | 2,24 | (s) | 3H | Ar-$\underline{CH_3}$ |
| | 2,28 | (s) | 3H | -N-Ph-$\underline{CH_3}$(p) |
| | 4,70 | (s) | 2H | Ar-$\underline{CH_2}$-N-Ac |
| | 4,91 | (s) | 2H | -O-$\underline{CH_2}$-Ph |
| | 5,06 | (s) | 2H | -O-$\underline{CH_2}$-Ph |
| | 6,61 | (s) | 1H | Aryl-$\underline{H}^3$ |
| | 6,72 | (s) | 1H | Aryl-$\underline{H}^6$ |
| | 7,00 | (mc) | 4H | -N-$\underline{Ph}$-$CH_3$(p) |
| | 7,20 | (s) | 5H | -O-$CH_2$-$\underline{Ph}$ |
| | 7,35 | (s) | 5H | -O-$CH_2$-$\underline{Ph}$ |

N-Acetyl-N-(4-methyloxyphenyl)-(2,5-dibenzyloxy-4-methyl-phenyl)-methylamin (70c)




Vorschrift: AAV 4

0,9 g (0,0021 mol) Amin 69c

20 ml Acetanhydrid

Ausbeute: 0,85 g = 86,2% d.Th., weiße Kristalle

Schmelzpunkt: 130-131°C

Elementaranalyse: $C_{31}H_{31}NO_4$ MG : 481,60

Ber.: C 77,34 H 6,45 N 2,91

Gef.: C 77,00 H 6,58 N 2,79

IR-Spektrum (KBr):

3020 m (C-H), 2960 m/sh (C-H), 2900 m (C-H), 2820 m (C-H), 1660 vs/sh (C=O), 1610 m (C=C); 1580 m (C=C), 1510 s (C=C), 1450 m/sh, 1430 m, 1400 s/sh, 1390 s, 1290 m, 1270 m, 1250 s, 1220 s, 1200 vs, 1180m, 1110 m, 1070 w/sh, 1020 s/sh, 1000 m, 970 w, 920 w, 910 m/sh, 880 m, 870 m, 840 m, 830 m, 800 m, 770 m, 750 m, 740 s/sh, 730 m, 710 s, 690 m/sh.

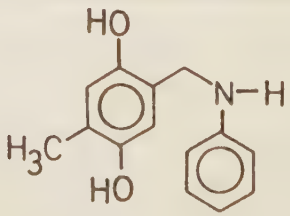
Massenspektrum: ($120^{o}C$, $10^{-6}$ Torr)

m/z (rel. Int.): 481(2,$M^{+}$), 390(5), 348(5), 257(5), 216(5), 123(11), 91(100), 77(22), 65(30), 43(15).

$^{1}$H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$): (60 MHz)

| δ/ppm | | | | |
|---|---|---|---|---|
| : | 1,77 | (s) | 3H | $\underline{CH_3}$-CO-N- |
| | 2,20 | (s) | 3H | Ar-$\underline{CH_3}$ |
| | 3,69 | (s) | 3H | -N-Ph-O-$\underline{CH_3}$-(p) |
| | 4,69 | (s) | 2H | Ar-$\underline{CH_2}$-N-Ac |
| | 4,78 | (s) | 2H | -O-$\underline{CH_2}$-Ph |
| | 5,03 | (s) | 2H | -O-$\underline{CH_2}$-Ph |
| | 6,60 | (s) | 1H | Aryl-$\underline{H}^{3}$ |
| | 6,65 | (s) | 4H | -N-$\underline{Ph}$-O-$CH_3$(p) |
| | 6,91 | (s) | 1H | Aryl-$\underline{H}^{6}$ |
| | 7,20 | (s) | 5H | -O-$CH_2$-$\underline{Ph}$ |
| | 7,35 | (s) | 5H | -O-$CH_2$-$\underline{Ph}$ |

N-Phenyl-(2,5-dihydroxy-4-methyl-phenyl)-methylamin (71a)




Vorschrift: AAV 6

10,0 g (0,0245 mol) Amin 69a

1,5 g Pd/C (10% Pd)

200 ml Tetrahydrofuran

Ausbeute: 4,5 g = 80,5% d.Th., weißes Pulver

Schmelzpunkt: 146-147°C

Elementaranalyse: $C_{14}H_{15}NO_2$ MG : 229,28

Ber.: C 73,36 H 6,55 N 6,11

Gef.: C 73,19 H 6,79 N 5,98

IR-Spektrum (KBr):

3550-3350 s/br (O-H), 3280 vs (N-H), 3040 m (C-H), 2940 m/sh (C-H), 2840 m (C-H), 1610 s (C=C), 1520 s/sh (C=C), 1490 s/sh, 1450 s/sh, 1410 vs/sh, 1380 s, 1320 m, 1300 m, 1270 m, 1240 s/sh, 1200 vs/sh, 1150 s, 1080 m, 1060 m, 1010 m, 990 m, 980 w, 890 m, 880 s, 840 m, 780 s/sh, 750 s, 730 m, 710 s, 690 s, 650 m.

Massenspektrum: (100°C, $10^{-6}$ Torr)

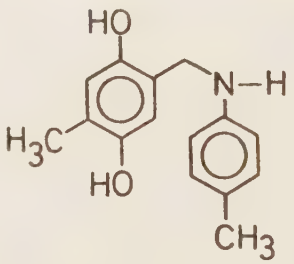
m/z (rel. Int.): 229(2,$M^+$), 212(1), 192(4), 137(16), 93(100), 91(11), 77(8), 65(5).

$^1$H-NMR-Spektrum (Pyridin-$d_5$): (80 MHz)

| δ/ppm | | | | |
|---|---|---|---|---|
| : | 2,45 | (s) | 3H | Ar-$CH_3$ |
| | 4,79 | (s) | 2H | Ar-$CH_2$-N- |
| | 6,50 | (br) | 1H | -NH- (austauschbar) |
| | 6,98 | (mc) | 7H | Aryl-H$^{3/6}$ und -N-Ph |
| | 9,40 | (br) | 2H | -OH (2x)(austauschbar) |

N-(4-Methylphenyl)-(2,5-dihydroxy-4-methyl-phenyl)-methylamin

(71b)




Vorschrift: AAV 5

4,14 g (0,0098 mol) Amin 69b

0,6 g Pd/C (10% Pd)

150 ml Tetrahydrofuran

Ausbeute: 1,90 g = 79,8% d.Th., weißes Pulver

Schmelzpunkt: 150-151°C (Zers.)

Elementaranalyse: $C_{15}H_{17}NO_2$ MG : 243,31

Ber.: C 74,07 H 7,00 N 5,76

Gef.: C 73,76 H 7,13 N 5,64

IR-Spektrum (KBr):

3550-3450 s/br (O-H), 3360 s (N-H), 3020 m (C-H), 2960 m (C-H), 2920 m (C-H), 2840 m (C-H), 1610 m/sh (C=C), 1510 s/sh (C=C), 1450 m, 1420 s/sh, 1380 m, 1350 m, 1330 m, 1290 m, 1260 m, 1230 s/sh, 1200 vs/sh, 1170 s/sh, 1130 m, 1060 m, 1010 m, 980 m, 880 m, 860 m, 840 s, 810 s, 770 m, 740 m, 710 m/sh.

Massenspektrum: (120°C, $10^{-6}$ Torr)

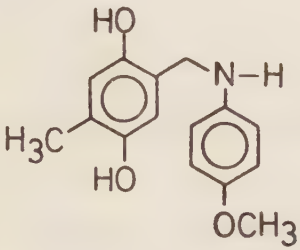
m/z (rel. Int.): 243(3,$M^+$), 225(3), 192(5), 138(10), 107(100), 106(46), 91(10), 77(7), 65(6).

$^1$H-NMR-Spektrum (Pyridin-$d_5$): (80 MHz)

| δ/ppm | | | | |
|---|---|---|---|---|
| : | 2,19 | (s) | 3H | Ar-$\underline{CH_3}$ |
| | 2,45 | (s) | 3H | -N-Ph-$\underline{CH_3}$(p) |
| | 4,78 | (s) | 2H | Ar-$\underline{CH_2}$-N- |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| δ/ppm : | 5,50 | (br) | 1H | -NH- (austauschbar) |
| | 7,00 | (mc) | 6H | Aryl-H$^{3/6}$ und -N-Ph-$CH_3$(p) |
| | 9,50 | (br) | 2H | -OH (2x) (austauschbar) |

N-(4-Methyloxyphenyl)-(2,5-dihydroxy-4-methyl-phenyl)-methyl-amin (71c)




Vorschrift: AAV 6

4,2 g (0,0096 mol) Amin 69c

0,4 g Pd/C (10% Pd)

200 ml Tetrahydrofuran

Ausbeute: 1,8 g = 72,4% d.Th., weißes luftempfindliches Pulver

Schmelzpunkt: 146-147°C

Elementaranalyse: $C_{15}H_{17}NO_3$ MG : 259,31

Ber.: C 69,50 H 6,56 N 5,41

Gef.: C 69,78 H 6,69 N 5,39

IR-Spektrum (KBr):

3550-3400 s/br (O-H), 3280 s (N-H), 3020 m (C-H), 2940 m (C-H), 2840 m (C-H), 1610 w (C=C), 1510 s/sh (C=C), 1450 s/sh, 1420 s/sh, 1380 m, 1330 m, 1310 m, 1250 s, 1230 s, 1200 s/sh, 1150 m, 1110 m, 1060 m, 1040 s, 1010 m, 980 m, 880 m, 860 m, 840 s, 820 s, 810 s, 770 s, 740 m, 720 m, 700 m, 650 m.

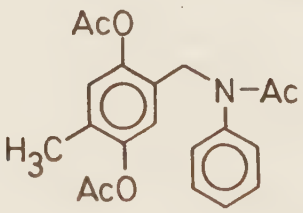
Massenspektrum: (120°C, $10^{-6}$ Torr)

m/z (rel. Int.): 259(2,$M^+$), 242(2), 137(7), 136(5), 123(100), 108(76), 91(5), 77(9), 65(3).

$^1$H-NMR-Spektrum (Pyridin-$d_5$): (80 MHz)

| δ/ppm : | | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 2,45 | (s) | 3H | Ar-$\underline{CH}_3$ |
| | 3,67 | (s) | 3H | -N-Ph-O-$\underline{CH}_3$(p) |
| | 4,77 | (s) | 2H | Ar-$\underline{CH}_2$-N- |
| | 6,47 | (br) | 1H | -$\underline{NH}$- (austauschbar) |
| | 7,01 | (mc) | 6H | Aryl-$\underline{H}^{3/6}$ und |
| | | | | -N-$\underline{Ph}$-O-$CH_3$(p) |
| | 9,40 | (br) | 2H | -$\underline{OH}$ (2x) (austauschbar) |

N-Acetyl-N-phenyl-(2,5-diacetyloxy-4-methyl-phenyl)-methylamin (72a)




Vorschrift: AAV 4

0,3 g (0,0013 mol) Hydrochinon 71a

20 ml Acetanhydrid

Ausbeute: 0,3 g = 64,5% d.Th., weiße Kristalle

Schmelzpunkt: 114-115°C

Elementaranalyse: $C_{20}H_{21}NO_5$ MG : 355,39

Ber.: C 67,61 H 5,92 N 3,94

Gef.: C 67,40 H 5,95 N 4,01

IR-Spektrum (KBr):

3060 w (C-H), 2920 w (C-H), 2840 w (C-H), 1740 vs/sh (C=O), 1660 vs/sh (C=O), 1590 s (C=C), 1500 s/sh (C=C), 1430 m/sh, 1390 s, 1370 s, 1350 s, 1310 s, 1280 m, 1230 vs/sh, 1180 s, 1160 vs, 1100 w, 1080 w, 1040 w/sh, 1030 m, 1020 m, 980 w, 930 s, 910 w, 890 w, 880 m, 850 w, 780 s, 740 m, 700 vs.

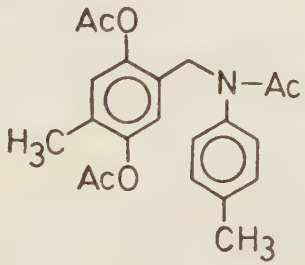
Massenspektrum: (120°C, $10^{-6}$ Torr)

m/z (rel. Int.): 355(1,$M^+$), 313(2), 271(2), 229(3), 179(5), 136(33), 105(17), 93(48), 91(8),77(11), 65(5), 43(100).

$^1$H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$): (80 MHz)

| δ/ppm : | | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 1,81 | (s) | 3H | $\underline{CH_3}$-CO-N- |
| | 2,12 | (s) | 6H | $\underline{CH_3}$-CO-O- (2x) |
| | 2,24 | (s) | 3H | Ar-$\underline{CH_3}$ |
| | 4,82 | (s) | 2H | Ar-$\underline{CH_2}$-N-Ac |
| | 6,78 | (s) | 1H | Aryl-$\underline{H}^3$ |
| | 6,88 | (s) | 1H | Aryl-$\underline{H}^6$ |
| | 7,05 | (mc) | 5H | -N-$\underline{Ph}$ |

N-Acetyl-N-(4-methylphenyl)-(2,5-diacetyloxy-4-methyl-phenyl)-methylamin (72b)




Vorschrift: AAV 4

0,5 g (0,0021 mol) Hydrochinon 71b

20 ml Acetanhydrid

Ausbeute: 0,5 g = 65,8% d.Th., weiße Kristalle

Schmelzpunkt: 101-102°C

Elementaranalyse: $C_{21}H_{23}NO_5$ MG : 369,42

Ber.: C 68,29 H 6,23 N 3,79

Gef.: C 68,36 H 6,25 N 3,79

IR-Spektrum (KBr):

3040 w (C-H), 2920 w (C-H), 2860 w (C-H), 1760 s/sh (C=O), 1650 s/sh (C=O), 1610 m/sh (C=C), 1510 s/sh (C=C), 1440 m,

1400 m/sh, 1380 m/sh, 1300 m, 1280 m, 1250 m, 1210 s/sh, 1180 s, 1150 s/sh, 1110 m, 1080 m, 1050 m, 1020 s, 980 m, 920 m, 890 m, 840 m, 830 m, 740 w, 720 w.

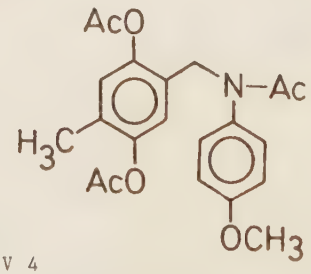
Massenspektrum: ($100^{\circ}C$, $10^{-6}$ Torr)

m/z (rel. Int.): 368(1,$M^+$), 327(2), 285(3), 243(2), 179(5), 150(8), 149(10), 107(33), 91(7), 77(5), 65(3), 43(100).

$^1$H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$): (80 MHz)

| δ/ppm | | | | |
|---|---|---|---|---|
| : | 1,81 | (s) | 3H | $\underline{CH_3}$-CO-N- |
| | 2,14 | (s) | 6H | $\underline{CH_3}$-CO-O- (2x) |
| | 2,25 | (s) | 3H | Ar-$\underline{CH_3}$ |
| | 2,33 | (s) | 3H | -N-Ph-$\underline{CH_3}$(p) |
| | 4,79 | (s) | 2H | Ar-$\underline{CH_2}$-N-Ac |
| | 6,95 | (mc) | 6H | Aryl-$\underline{H}^{3/6}$ und -N-$\underline{Ph}$-$CH_3$(p) |

N-Acetyl-N-(4-methyloxyphenyl)-(2,5-diacetyloxy-4-methyl-phenyl)-methylamin (72c)




Vorschrift: AAV 4

0,3 g (0,0012 mol) Hydrochinon 71c

20 ml Acetanhydrid

Ausbeute: 0,25 g = 56,1% d.Th., weiße Kristalle

Schmelzpunkt: 81-82°C

Elementaranalyse: $C_{21}H_{23}NO_6$ MG : 385,42

Ber.: C 65,46 H 5,97 N 3,64

Gef.: C 65,47 H 5,98 N 3,51

IR-Spektrum (KBr):

3020 w (C-H), 2960 w (C-H), 2920 m (C-H), 2840 w (C-H), 1760 vs/sh (C=O), 1640 vs/sh (C=O), 1610 w (C=C), 1580 w (C=C), 1510 s/sh (C=C), 1450 m/sh, 1430 m/sh, 1400 s/sh, 1360 s/sh, 1310 s, 1300 s, 1270 m, 1250 s, 1220 vs, 1200 vs, 1180 s, 1150 vs/sh, 1100 m, 1080 m, 1040 m, 1020 s, 970 m, 930 m, 920 s, 850 s, 800 w, 770 w, 740 m, 650 w.

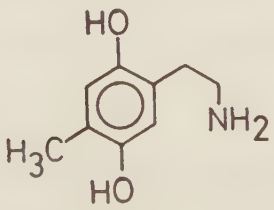
Massenspektrum: (90°C, $10^{-6}$ Torr)

m/z (rel. Int.): 385(1,$M^+$), 343(3), 301(3), 259(3), 179(13), 165(64), 137(17), 123(74), 108(28), 43(100).

$^1$H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$): (60 MHz)

| δ/ppm | | | | |
|---|---|---|---|---|
| : | 1,79 | (s) | 3H | $\underline{CH_3}$-CO-N- |
| | 2,10 | (s) | 3H | $\underline{CH_3}$-CO-O- |
| | 2,15 | (s) | 3H | $\underline{CH_3}$-CO-O- |
| | 2,22 | (s) | 3H | Ar-$\underline{CH_3}$ |
| | 3,75 | (s) | 3H | -N-Ph-O-$\underline{CH_3}$(p) |
| | 4,77 | (s) | 2H | Ar-$\underline{CH_2}$-N-Ac |
| | 6,71 | (s) | 1H | Aryl-$\underline{H}^3$ |
| | 6,80 | (mc) | 5H | Aryl-$\underline{H}^6$ und -N-$\underline{Ph}$-O-$CH_3$(p) |

2-(2,5-Dihydroxy-4-methyl-phenyl)-ethylamin (73)



Vorschrift: Methode a): AAV 5

10,0 g (0,026 mol) Amin 52

1,5 g Pd/C (10% Pd)

200 ml Tetrahydrofuran Verbrauch $H_2$: 1165 ml

Methode b): AAV 5

5,0 g (0,011 mol) Amin 97a

0,5 g Pd/C (10% Pd)

100 ml Tetrahydrofuran Verbrauch $H_2$: 510 ml

Ausbeute: Methode a): 3,7 g = 85,2% d.Th., weißes Pulver

Methode b): 1,5 g = 78,5% d.Th.

Schmelzpunkt: 156-157°C

Elementaranalyse: $C_9H_{13}NO_2$ MG : 167,21

Ber.: C 64,67 H 7,78 N 8,38

Gef.: C 64,55 H 7,89 N 7,88

IR-Spektrum (KBr):

3480 s (O-H), 3400 vs (N-H), 3080 m (C-H), 3040 w (C-H), 2980 m (C-H), 2920 m/sh (C-H), 1630 m (C=C), 1570 m/sh (C=C), 1500 m/sh (C=C), 1470 vs, 1410 m, 1390 m, 1360 m, 1330 s, 1270 m, 1230 m, 1190 s/sh, 1130 vs, 1080 m, 1010 m, 900 w, 870 s, 860 s, 850 s/sh, 760 s/sh, 740 m, 730 m, 620 m,

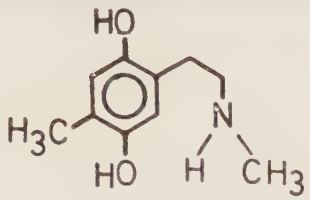
Massenspektrum: (120°C, $10^{-6}$ Torr) m/z (rel. Int.):

167(39,$M^+$), 150(45), 138(100), 137(21), 123(22), 91(25),77(31)

$^1$H-NMR-Spektrum (DMSO-$d_6$): (60 MHz)

| δ/ppm | | | | |
|---|---|---|---|---|
| : | 2,20 | (s) | 3H | Ar-$\underline{CH}_3$ |
| | 2,65 | (s) | 4H | Ar-$\underline{CH}_2$-$\underline{CH}_2$-N- |
| | 5,00 | (br) | 4H | -$\underline{OH}$ (2x), -$\underline{NH}_2$ (austauschbar) |
| | 6,41 | (s) | 2H | Aryl-$\underline{H}^{3/6}$ |

N-Methyl-2-(2,5-dihydroxy-4-methyl-phenyl)-ethylamin ( 74 )



Vorschrift: AAV 5

3,63 g (0,01 mol) Amin 57a

1,5 g Pd/C (10% Pd)

250 ml Tetrahydrofuran Verbrauch $H_2$: 450 ml

Ausbeute: 1,6 g = 88,8% d.Th. ,weiße Kristalle

Schmelzpunkt: 115°C (Zers.)

Elementaranalyse: $C_{10}H_{15}NO_2$ MG : 181,08

Ber.: C 66,67 H 8,29 N 7,74

Gef.: C 66,30 H 8,01 N 7,60

IR-Spektrum (KBr):

3500-2500 s/br (O-H, N-H,C-H), 1610 w (C=C), 1510 s/sh (C=C), 1450 vs/sh, 1410 vs/sh, 1380 m, 1310 m/sh, 1280 m/sh, 1260 s, 1240 vs/sh, 1200 vs, 1190 vs, 1170 s, 1120 s, 1050 m, 1010 s, 970 m, 940 m, 890 m, 870 s, 840 m, 810 m, 730 m, 700 m.

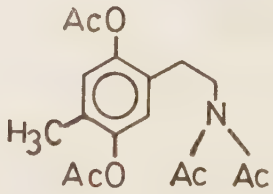
Massenspektrum: (80°C, $10^{-6}$ Torr)

m/z (rel. Int.): $M^+$ nicht vorh. , 163(80), 162(100), 147(32), 133(10), 91(10),81(10).

$^1$H-NMR-Spektrum (Pyridin-$d_5$): (80 MHz)

| δ/ppm : | | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 2,48 | (s) | 3H | Ar-$\underline{CH}_3$ |
| | 2,65 | (s) | 3H | -N-$\underline{CH}_3$ |
| | 2,90 | (mc) | 4H | Ar-$\underline{CH}_2$-$\underline{CH}_2$-N- |
| | 5,40 | (br) | 3H | -$\underline{OH}$ (2x), -$\underline{NH}$ (austauschbar) |
| | 6,53 | (s) | 1H | Aryl-$\underline{H}^3$ |
| | 7,04 | (s) | 1H | Aryl-$\underline{H}^6$ |

N,N-Diacetyl-2-(2,5-diacetyloxy-4-methyl-phenyl)-ethyl-amin ( 75a )




Vorschrift: AAV 4

1,0 g (0,006 mol) Hydrochinon 73

20 ml Acetanhydrid

Ausbeute: 1,5 g =74,8% d.Th. , weiße Kristalle

Schmelzpunkt: 98-99°C

Elementaranalyse: $C_{17}H_{21}NO_6$ MG : 335,36

Ber.: C 60,90 H 6,27 N 4,18

Gef.: C 60,65 H 6,33 N 4,05

IR-Spektrum (KBr):

3040 w (C-H), 2980 m (C-H), 2940 w (C-H), 1760 vs/sh (C=O), 1690 vs/sh (C=O), 1610 m (C=C), 1510 s/sh (C=C), 1470 m/sh, 1430 m, 1400 m, 1380 vs/sh, 1350 vs, 1320 m, 1280 s, 1260 vs, 1250 vs, 1230 vs/sh, 1210 vs, 1190 vs/sh, 1160 vs/sh, 1080 m, 1050 m, 1020 s/sh, 1000 s, 980 s, 920 s, 910 s/sh, 860 m, 770 m.

Massenspektrum: (60°C, $10^{-6}$ Torr)

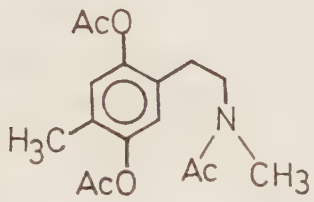
m/z (rel. Int.): 335(5,$M^+$), 293(13), 251(15), 243(23), 209(30), 192(22), 150(100), 137(17), 43(49).

$^1$H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$): ( 60 MHz)

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| δ/ppm | : | 2,13 | (s) | 3H Ar-$CH_3$ |
| | | 2,31 | (s) | 12H $CH_3COO$ (2x), $CH_3C(O)$-N-(2x) |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| δ/ppm | : 2,73 | (mc) | 2H | Ar-$\underline{CH_2}$-$CH_2$- |
| | 3,77 | (mc) | 2H | Ar-$CH_2$-$\underline{CH_2}$-N-Ac |
| | 6,86 | (s) | 2H | Aryl-$\underline{H}^{3/6}$ |

N-Acetyl-N-methyl-2-(2,5-diacetyloxy-4-methyl-phenyl)-ethylamin ( 75b )




Vorschrift: AAV 4

0,9 g (0,005 mol) Hydrochinon 74

20 ml Acetanhydrid

Ausbeute: 0,8 g = 52,1% d.Th. , farblose Kristalle

Schmelzpunkt: 81-82°C

Elementaranlyse: $C_{16}H_{21}NO_5$ MG : 307,11

Ber.: C 62,54 H 6,84 N 4,56

Gef.: C 62,46 H 6,81 N 4,54

IR-Spektrum (KBr):

3040 w (C-H), 2940 m/sh (C-H), 1760 vs/sh (C=O), 1640 s/sh (C=O), 1610 m (C=C), 1500 s (C=C), 1450 m, 1410 m/sh, 1370 s, 1300 m/sh, 1260 m, 1220 vs/sh, 1200 vs/sh, 1160 vs/sh, 1040 m, 1020 s, 960 w, 930 vs, 890 m, 840 w, 790 w, 650 w.

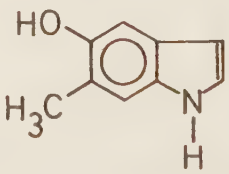
Massenspektrum: ( 90°C, $10^{-6}$ Torr)

m/z (rel. Int.): 307(15,$M^+$), 265(50), 223(59), 191(55), 180(19), 150(100), 137(24), 86(85), 43(99).

$^1$H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$): (80 MHz)

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| δ/ppm : | 1,99 und 2,09 | (je s) | 3H | $\underline{CH_3}$-CO-N 2 Rotamere (1:1) |
| | 2,25 und 2,31 | (je s) | 3H | Ar-$\underline{CH_3}$ 2 Rotamere (1:1) |
| | 2,27 und 2,42 | (je s) | 3H | $\underline{CH_3}$COO- 2 Rotamere (1:1) |
| | 2,71 | (s) | 3H | $\underline{CH_3}$COO- |
| | 2,82 | (mc) | 2H | Ar-$\underline{CH_2}$-$CH_2$- |
| | 2,96 | (s) | 3H | -N-$\underline{CH_3}$ |
| | 3,50 | (mc) | 2H | Ar-$CH_2$-$\underline{CH_2}$-N- |
| | 7,07 | (s) | 1H | Aryl-$\underline{H}^3$ |
| | 7,12 | (s) | 1H | Aryl-$\underline{H}^6$ |

5-Hydroxy-6-methylindol (76)




Vorschrift:Methode a): AAV 10

6,0 g (0,016 mol) Amin 52 werden in 100 ml Tetrahydrofuran gelöst,mit 1,0 g Pd/C (10% Pd) versetzt und unter Normaldruck hydriert (Verbr. $H_2$: 720 ml). Anschließend wird 10 Stunden im offenen Gefäß gerührt,das Lösungsmittel abdestilliert und das zurückbleibende Öl mit Ether zur Kristallisation gebracht. Das beige Produkt wird aus Petrolether 140 umkristallisiert.

Methode b): AAV 10

1,0 g (0,0059 mol) Hydrochinon 73

0,05 g (0,0002 mol) DDQ

30 ml Aceton

Ausbeute: Methode a): 1,9 g = 82,6% d.Th.

Methode b): 0,6 g = 68,1% d.Th.

Schmelzpunkt: 145-146°C (Zers.)

Elementaranalyse: $C_9H_9NO$ MG : 147,18

Ber.: C 73,47 H 6,12 N 9,52

Gef.: C 73,39 H 5,75 N 9,32

IR-Spektrum (KBr):

3650-3550 s/br (O-H), 3380s/sh (N-H), 3080 w (C-H),
2980 w (C-H), 2940 w/sh (C-H), 1610 w/sh (C=C), 1570 m/sh (C=C),
1510 m/sh (C=C), 1470 s, 1400 m, 1380 m, 1360 m, 1320 s,
1260 m, 1180 m/sh, 1120 s/sh, 1080 m, 1000 m, 900 w, 870 m,
860 m, 850 m, 840 m, 760 m/sh, 740 m, 730 m, 670 w, 620 m.

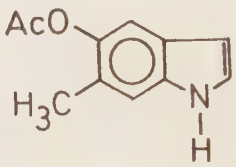
Massenspektrum: (180°C, $10^{-6}$ Torr)

m/z (rel. Int.): 147(100,$M^+$), 146(73), 130(12), 129(6),
108(20), 107(14), 100(78), 91(11), 77(5), 65(9).

$^1$H-NMR-Spektrum (Pyridin-$d_5$): (60 MHz)

| δ/ppm : | | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 2,58 | (s) | 3H | Ar-CH$_3$ |
| | 6,56 | (d) | 1H | Ar-CH=CH- (AB-System, J = 6 Hz) |
| | 7,18 | (s) | 1H | Aryl-H$^4$ |
| | 7,42 | (d) | 1H | Ar-CH=CH-N- (AB-System, J = 6 Hz) |
| | 7,50 | (s) | 1H | Aryl-H$^7$ |
| | 10,50 | (br) | 1H | -NH- (austauschbar) |
| | 11,50 | (br) | 1H | -OH (austauschbar) |

5-Acetyloxy-6-methylindol (77)




Vorschrift: AAV 4

0,5 g (0,003 mol) Indol 76

20 ml Acetanhydrid

Ausbeute: 0,4 g = 70,7% d.Th. , weißes Pulver

Schmelzpunkt: 118-120°C

Elementaranalyse: $C_{11}H_{11}NO_2$ MG : 189,22

Ber.: C 69,84 H 5,82 N 7,04

Gef.: C 69,78 H 5,81 N 7,00

IR-Spektrum (KBr):

3480 s/sh (N-H), 3020 w (C-H), 2920 m (C-H), 1740 s/sh (C=O), 1610 m/sh (C=C), 1570 m/sh (C=C), 1500 m/sh (C=C), 1460 s, 1440 m, 1400 m, 1370 s, 1330 m, 1320 m, 1300 m, 1240 s/sh, 1190 s/sh, 1160 s, 1110 s/sh, 1080 m, 1050 m, 1020 m, 930 s, 900 m, 870 s, 850 w, 830 w, 760 s, 740 m, 730 s, 690 w, 640 m.

Massenspektrum: (80°C, $10^{-6}$ Torr)

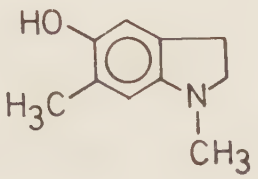
m/z (rel. Int.): 189(19,$M^+$), 147(100), 146(53), 130(9), 118(18), 117(14), 91(15), 77(5), 65(8), 43(25).

$^1$H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$): (60 MHz)

| δ/ppm | | | | |
|---|---|---|---|---|
| : | 2,21 | (s) | 3H | Ar-$\underline{CH}_3$ |
| | 2,30 | (s) | 3H | $\underline{CH}_3$CO-O- |
| | 6,38 | (mc) | 1H | Ar-$\underline{CH}$=CH- |
| | 6,95 | (mc) | 2H | Ar-CH=$\underline{CH}$-N- und Aryl-$\underline{H}^4$ |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| δ/ppm | : 7,19 | (s) | 1H | Aryl-H$^7$ |
| | 8,10 | (br) | 1H | -NH- (austauschbar) |

5-Hydroxy-1,6-dimethylindolin (78)




Vorschrift: AAV 10

1,0 g (0,0055 mol) Hydrochinon 74

0,05 g (0,0002 mol) DDQ

30 ml Aceton

Ausbeute: 0,4 g = 45,6% d.Th., farblose Kristalle

Schmelzpunkt: 137-138°C

Elementaranalyse: $C_{10}H_{13}NO$ MG : 163,22

Ber.: C 73,62 H 7,98 N 8,59

Gef.: C 73,62 H 8,00 N 8,46

IR-Spektrum (KBr):

3400-3200 w/br (O-H), 3020 s/sh (C-H), 2980 s/sh (C-H), 2880 s/sh (C-H), 1610 w/sh (C=C), 1510 s (C=C), 1460 vs/sh, 1410 s/sh, 1380 m, 1310 w, 1280 m, 1250 s, 1240 vs/sh,1200 s, 1180 s, 1170 s, 1120 m, 1050 m, 1010 s, 970 m, 940 w, 890 w, 810 m, 730 m, 700 m.

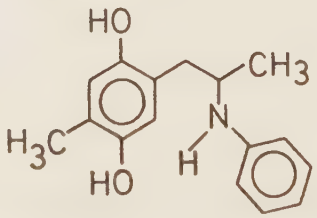
Massenspektrum: (120°C, $10^{-6}$ Torr)

m/z (rel. Int.): 163(92,$M^+$), 162(100), 147(32), 132(8), 117(12), 91(16), 77(19), 65(6).

$^1$H-NMR-Spektrum (DMSO-$d_6$): (60 MHz)

| δ/ppm | | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 2,01 | (s) | 3H | Ar-$\underline{CH_3}$ |
| | 2,51 | (s) | 3H | -N-$\underline{CH_3}$ |
| | 2,85 | (mc) | 4H | Ar-$\underline{CH_2}$-$\underline{CH_2}$-N- |
| | 6,20 | (s) | 1H | Aryl-$\underline{H}^4$ |
| | 6,51 | (s) | 1H | Aryl-$\underline{H}^7$ |
| | 8,20 | (br) | 1H | -$\underline{OH}$ (austauschbar) |

N-Phenyl-2-(2,5-dihydroxy-4-methyl-phenyl)-1-methyl-ethylamin (79a)




Vorschrift: AAV 6

10,0 g (0,022 mol) Amin 62a

1,5 g Pd/C (10% Pd)

200 ml Tetrahydrofuran

Ausbeute: 5,6 g = 95,2% d.Th. , weißes luftempfindliches Pulver

Schmelzpunkt: 122-123°C

Elementaranalyse: $C_{16}H_{19}NO_2$ MG : 257,34

Ber.: C 74,71 H 7,39 N 5,45

Gef.: C 74,50 H 7,30 N 5,41

IR-Spektrum (KBr):

3650-3100 s/br (O-H, N-H), 3020 m (C-H), 2980 m/sh (C-H), 2920 m (C-H), 2880 m (C-H), 1610 m (C=C), 1510 m/sh (C=C), 1480 s/sh, 1460 s/sh, 1410 m, 1400 s, 1380 m, 1360 m, 1290 w, 1260 m, 1250 m, 1230 s, 1200 s/sh, 1140 m, 1080 w, 1040 w,

1000 m/sh, 970 w, 960 w, 910 m, 880 s, 810 m, 790 m, 760 m, 730 m, 700 s, 650 m.

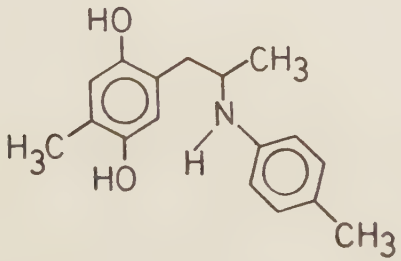
Massenspektrum: (120°C, $10^{-6}$ Torr)

m/z (rel. Int.): 257(3,$M^+$), 239(1), 224(2), 120(100), 93(2), 91(3), 77(7), 65(3).

$^1$H-NMR-Spektrum (DMSO-$d_6$): (80 MHz)

| δ/ppm | | | | |
|---|---|---|---|---|
| : | 1,04 | (d) | 3H | $CH_3$-CH- J= 6,2 Hz |
| | 2,01 | (s) | 3H | Ar-$CH_3$ |
| | 2,26 | (dd) | 1H | Ar-CH-H (AB-X-Syst., J=3,2 Hz) |
| | 2,83 | (dd) | 1H | Ar-CH-H (AB-X-Syst., J=3,2 Hz) |
| | 3,42 | (mc) | 1H | Ar-$CH_2$-CH-N- |
| | 5,37 | (d) | 1H | Ar-$CH_2$-CH-NH- J= 7,9 Hz (austauschbar) |
| | 6,90 | (mc) | 7H | Aryl-H$^{3/6}$ und -N-Ph |
| | 8,34 | (br) | 1H | -OH (austauschbar) |
| | 8,56 | (br) | 1H | -OH (austauschbar) |

N-(4-Methylphenyl)-2-(2,5-dihydroxy-4-methyl-phenyl)-1-methyl-ethylamin ( 79b )




Vorschrift: AAV 6

10,0 g (0,022 mol) Amin 62b

1,5 g Pd/C (10% Pd)

150 ml Tetrahydrofuran

Ausbeute: 4,8 g = 80,5% d.Th., weißes Pulver

Schmelzpunkt: 134-135°C

Elementaranalyse: $C_{17}H_{21}NO_2$ MG : 271,36

Ber.: C 75,28 H 7,25 N 5,17

Gef.: C 75,09 H 7,54 N 5,07

IR-Spektrum (KBr):

3480 m/br (O-H), 3360 m/br (O-H), 3320 s/br (N-H),3040 w (C-H), 2980 w (C-H), 2940 m (C-H), 2920 m/sh (C-H), 2860 w/sh (C-H), 1610 m/sh (C=C), 1520 s/sh (C=C), 1440 m/sh, 1410 s/sh, 1380 s, 1330 w, 1300 w, 1280 w, 1250 m, 1190 s, 1140 s/sh, 1120 m, 1080 w, 1070 w, 1000 w, 880 s, 860 m, 810 s, 700 w.

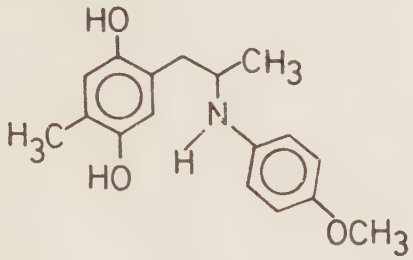
Massenspektrum: (100°C, $10^{-6}$ Torr)

m/z (rel. Int.): 271(4,$M^+$), 253(2), 238(2), 134(100),91(11), 77(2), 65(2).

$^1$H-NMR-Spektrum (DMSO-$d_6$): (60 MHz)

| δ/ppm | | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 1,01 | (d) | 3H | $\underline{CH_3}$-CH-$CH_2$- J= 8 Hz |
| | 2,00 | (s) | 3H | Ar-$\underline{CH_3}$ |
| | 2,11 | (s) | 3H | -N-Ph-$\underline{CH_3}$(p) |
| | 2,50 | (mc) | 2H | Ar-$\underline{CH_2}$-CH- |
| | 3,55 | (mc) | 1H | Ar-$CH_2$-$\underline{CH}$-$CH_3$ |
| | 5,04 | (d) | 1H | -$\underline{NH}$- (austauschbar) J= 8 Hz |
| | 6,49 | (s) | 2H | Aryl-$\underline{H}^{3/6}$ |
| | 6,51 | (d) | 2H | -N-$\underline{Ph}$-$CH_3$(p) (AA'BB'-Syst., J= 10 Hz) |
| | 6,86 | (d) | 2H | -N-$\underline{Ph}$-$CH_3$(p) (AA'BB'-Syst., J= 10 Hz) |
| | 8,26 | (s) | 1H | -$\underline{OH}$ (austauschbar) |
| | 8,48 | (s) | 1H | -$\underline{OH}$ (austauschbar) |

N-(4-Methyloxyphenyl)-2-(2,5-dihydroxy-4-methyl-phenyl)-1-methyl-ethylamin ( 79c )




Vorschrift: AAV 6

10,0 g (0,021 mol) Amin 62c

1,5 g Pd/C (10% Pd)

200 ml Tetrahydrofuran

Ausbeute: 5,6 g = 92,9% d.Th., weißes luftempfindliches Pulver

Schmelzpunkt: 113-114°C

Elementaranalyse: $C_{17}H_{21}NO_3$ MG : 287,36

Ber.: C 71,08 H 7,32 N 4,88

Gef.: C 71,18 H 7,44 N 5,05

IR-Spektrum (KBr):

3500-3400 vs/br (O-H), 3320 s (N-H), 3020 m (C-H), 2980 s (C-H), 2960 m (C-H), 2900 m (C-H), 2840 w (C-H), 1610 w (C=C), 1510 vs/sh (C=C), 1450 s/sh, 1420 s/sh, 1380 s, 1360 m, 1340 m, 1290 s, 1230 vs/sh, 1190 vs/sh, 1150 s, 1100 w/sh, 1030 vs, 1000 w, 950 w, 900 w, 870 vs, 830 vs/sh, 760 m, 730 m.

Massenspektrum: (140°C, $10^{-6}$ Torr)

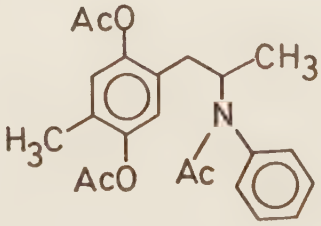
m/z (rel. Int.): 287(3,$M^+$), 269(1), 256(2), 150(100), 123(1), 91(2), 77(3), 65(5).

$^1$H-NMR-Spektrum (Pyridin $d_5$): (80 MHz)

δ/ppm : 1,34 (d) 3H $CH_3$-CH- J= 7 Hz

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| δ/ppm : | 2,45 | (s) | 3H | Ar-$\underline{CH}_3$ |
| | 2,89 | (dd) | 1H | Ar-$\underline{CH}$-H (AB-X-Syst.) |
| | 3,43 | (dd) | 1H | Ar-CH-$\underline{H}$ (AB-X-Syst.) |
| | 3,64 | (s) | 3H | -N-Ph-O-$\underline{CH}_3$(p) |
| | 4,09 | (mc) | 1H | Ar-$CH_2$-$\underline{CH}$-N- |
| | 5,00 | (br) | 1H | -$\underline{NH}$- (austauschbar) |
| | 6,93 | (mc) | 6H | Aryl-$\underline{H}^{3/6}$ und -N-$\underline{Ph}$-$OCH_3$(p) |
| | 10,50 | (br) | 2H | -$\underline{OH}$ (2x) (austauschbar) |

N-Acetyl-N-phenyl-2-(2,5-diacetyloxy-4-methyl-phenyl)-1-methyl-ethylamin ( 80a )




Vorschrift: AAV 4

0,5 g (0,0019 mol) Hydrochinon 79a

20 ml Acetanhydrid

Ausbeute: 0,5 g = 57,1% d.Th. , weiße Kristalle

Schmelzpunkt: 103-104°C

Elementaranalyse: $C_{22}H_{25}NO_5$ MG : 383,45

Ber.: C 68,93 H 6,53 N 3,65

Gef.: C 69,10 H 6,39 N 3,45

IR-Spektrum (KBr):

3040 w (C-H), 2980 w (C-H), 2940 w (C-H), 1760 s/sh (C=O), 1650 s/sh (C=O), 1590 w (C=C), 1500 m (C=C), 1490 m, 1450 w, 1430 w, 1390 m/sh, 1370 s/sh, 1330 m, 1300 w/sh, 1250 w/sh, 1210 s/sh, 1180 m, 1160 s/sh, 1020 m, 930 m, 770 w, 720 w,

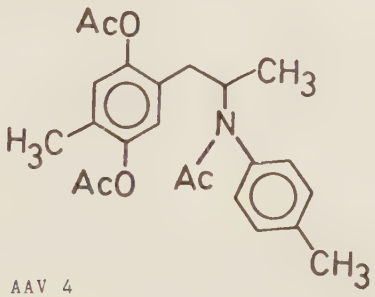
Massenspektrum: (90°C, $10^{-6}$ Torr)

m/z (rel. Int.): 383(2,$M^+$), 341(1), 299(2), 257(2), 248(10), 206(9), 162(38), 120(100), 43(59).

$^1$H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$): (60 MHz)

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| δ/ppm | : | 1.03 | (d) | 3H | $\underline{CH_3}$-CH- . J= 7 Hz |
| | | 1,71 | (s) | 3H | $\underline{CH_3}$-CO-N- |
| | | 2,12 | (s) | 3H | Ar-$\underline{CH_3}$ |
| δ/ppm | : | 2,26 | (s) | 6H | $\underline{CH_3}$CO-O- (2x) |
| | | 2,71 | (mc) | 2H | Ar-$\underline{CH_2}$-CH- |
| | | 4,90 | (mc) | 1H | Ar-$CH_2$-$\underline{CH}$-N-Ac |
| | | 6,90 | (s) | 2H | Aryl-$\underline{H}^{3/6}$ |
| | | 7,15 | (mc) | 5H | -N-$\underline{Ph}$ |

N-Acetyl-N-(4-methylphenyl)-2-(2,5-diacetyloxy-4-methyl-phenyl)-1-methyl-ethylamin ( 80b )




Vorschrift: AAV 4

0,5 g (0,0019 mol) Hydrochinon 79b

20 ml Acetanhydrid

Ausbeute: 0,45 g = 61,4% d.Th. , weiße Kristalle

Schmelzpunkt: 109-110°C

Elementaranalyse: $C_{23}H_{27}NO_5$ MG : 397,47

Ber.: C 69,52 H 6,80 N 3,53

Gef.: C 69,46 H 6,87 N 3,50

IR-Spektrum (KBr):

3040 w (C-H), 2980 m (C-H), 2940 m (C-H), 1760 s/sh (C=O), 1660 s/sh (C=O), 1610 w (C=C), 1510 m/sh (C=C), 1430 m/sh, 1400 m, 1380 m, 1360 s, 1330 m, 1290 m, 1220 s, 1210 s, 1180 s, 1160 s/sh, 1080 m, 930 m, 910 m, 820 m, 730 m.

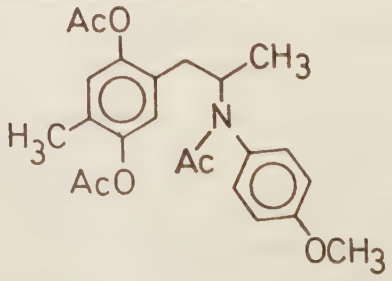
Massenspektrum: (120°C, $10^{-6}$ Torr)

m/z (rel. Int.): 397(2,$M^+$), 355(2), 313(2), 271(2), 248(8), 206(6), 176(22), 164(10), 149(17), 134(100), 91(10), 77(8), 65(14), 43(45).

$^1$H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$): (60 MHz)

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| δ/ppm | : 1,00 | (d) | 3H | $\underline{CH_3}$-CH- | J= 8 Hz |
| | 1,72 | (s) | 3H | $\underline{CH_3}$-CO-N | |
| | 2,13 | (s) | 3H | Ar-$\underline{CH_3}$ | |
| δ/ppm | : 2,29 | (s) | 6H | $\underline{CH_3}$-CO-O- (2x) | |
| | 2,38 | (s) | 3H | -N-Ph-$\underline{CH_3}$(p) | |
| | 2,70 | (mc) | 2H | Ar-$\underline{CH_2}$-CH-N- | |
| | 4,95 | (mc) | 1H | Ar-$CH_2$-$\underline{CH}$-N-Ac | |
| | 7,00 | (mc) | 6H | Aryl-$\underline{H}^{3/6}$ und | |
| | | | | -N-$\underline{Ph}$-$CH_3$(p) (4x) | |

N-Acetyl-N-(4-methyloxyphenyl)-2-(2,5-diacetyloxy-4-methyl-phenyl)-1-methyl-ethylamin (80c)




Vorschrift: AAV 4

0,5 g (0,0017 mol) Hydrochinon 79c

20 ml Acetanhydrid

Ausbeute: 0,6 g = 85,5% d.Th., weiße Kristalle

Schmelzpunkt: 91-92°C

Elementaranalyse: $C_{23}H_{27}NO_6$ MG : 413,47

Ber.: C 66,83 H 6,54 N 3,39

Gef.: C 66,64 H 6,88 N 3,26

IR-Spektrum (KBr):

3040 w (C-H), 3000 w (C-H), 2980 m/sh (C-H), 2940 m/sh (C-H), 2840 w/sh (C-H), 1760 s/sh (C=O), 1650 s/sh (C=O), 1600 w (C=C), 1510 s/sh (C=C), 1440 m/sh, 1400 m/sh, 1370 s, 1330 m, 1300 s, 1280 m, 1250 s, 1230 s, 1210 s, 1190 s, 1160 s/sh, 1120 m, 1110 m, 1080 w, 1040 m/sh, 1020 m, 930 m, 910 w, 840 m, 740 w.

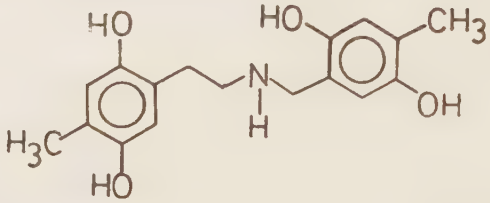
Massenspektrum: (110°C, $10^{-6}$ Torr)

m/z (rel. Int.): 413(1,$M^+$), 371(1), 329(1), 287(1), 192(31), 164(26), 150(100),123(13), 91(5), 77(3),65(3), 43(49).

$^1$H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$):(60 MHz)

| δ/ppm | | | | |
|---|---|---|---|---|
| : | 0,98 | (d) | 3H | $\underline{CH_3}$-CH- J= 7 Hz |
| | 1,70 | (s) | 3H | $\underline{CH_3}$-CO-N- |
| | 2,10 | (s) | 3H | Ar-$\underline{CH_3}$ |
| | 2,23 | (s) | 3H | $\underline{CH_3}$CO-O- |
| | 2,25 | (s) | 3H | $\underline{CH_3}$-CO-O- |
| | 2,65 | (mc) | 2H | Ar-$\underline{CH_2}$-CH- (AB-X-Syst.) |
| | 3,79 | (s) | 3H | -N-Ph-O-$\underline{CH_3}$(p) |
| | 4,91 | (mc) | 1H | Ar-$CH_2$-$\underline{CH}$-N-Ac |
| | 6,82 | (mc) | 6H | Aryl-$\underline{H}^{3/6}$ und -N-$\underline{Ph}$-O-$CH_3$(p) |

N-[(2,5-Dihydroxy-4-methyl-phenyl)-methyl]-2-(2,5-dihydroxy-4-methyl-phenyl)-ethylamin ( 81a )



Vorschrift: AAV 6

10,0 g (0,015 mol) Amin 65a

1,5 g Pd/C (10% Pd)

400 ml Tetrahydrofuran

Ausbeute: 4,3 g = 94,1% d.Th., weißes luftempfindliches Pulver

Schmelzpunkt: 168-169°C

Elementaranalyse: $C_{17}H_{21}NO_4$ MG : 303,36

Ber.: C 67,25 H 6,98 N 4,62

Gef.: C 66,78 H 7,02 N 4,30

IR-Spektrum (KBr):

3600-3000 m/br (O-H, N-H, C-H), 2920 w (C-H), 2860 w (C-H), 1610 w (C=C), 1510 m (C=C), 1460 m/sh, 1330 m, 1200 s/sh, 1080 w, 1000 m, 870 m/sh, 840 m, 760 m.

Massenspektrum: (170°C, $10^{-6}$ Torr)

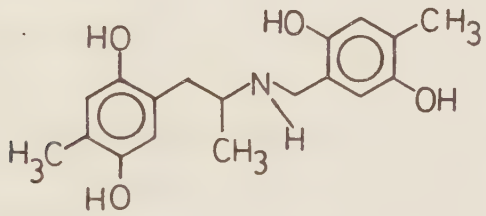
m/z (rel. Int): 303(1,$M^+$), 285(3), 168(31), 150(39), 138(100), 123(15), 110(15), 91(17), 77(19), 65(11).

$^1$H-NMR-Spektrum (Pyridin-$d_5$): (80 MHz)

| δ/ppm | | | | |
|---|---|---|---|---|
| : | 1,80 | (br) | 1H | -NH- (austauschbar) |
| | 2,45 | (s) | 6H | Ar-$CH_3$ (2x) |
| | 2,67 | (mc) | 2H | Ar-$CH_2$-$CH_2$-N- |
| | 3,30 | (mc) | 2H | Ar-$CH_2$-$CH_2$-N- |

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| δ/ppm | : | 4,04 | (mc) | 2H | Ar-$\underline{CH_2}$-N- (Rotamere) |
| | | 7,00 | (mc) | 4H | Aryl-$\underline{H}^{3/3'/6/6'}$ |
| | | 9,50 | (br) | 4H | -$\underline{OH}$ (4x) (austauschbar) |

N-[(2,5-Dihydroxy-4-methyl-phenyl)-methyl]-2-(2,5-dihydroxy-4-methyl-phenyl)-1-methyl-ethylamin ( 81b )




Vorschrift: AAV 6

10,0 g (0,015 mol) Amin 65b

1,5 g Pd/C (10% Pd)

500 ml Tetrahydrofuran

Ausbeute: 4,5 g = 96,2% d.Th., weißes Pulver

Schmelzpunkt: 124-125°C

Elementaranalyse: $C_{18}H_{23}NO_4$ MG : 317,39

Ber.: C 68,12 H 7,30 N 4,41

Gef.: C 67,99 H 7,34 N 3,99

IR-Spektrum (KBr):

3600-3000 s/br (O-H,N-H,C-H), 2980 s (C-H), 2920 s (C-H), 1610 m (C=C), 1510 s (C=C), 1460 s/sh, 1420 s/sh, 1310 m, 1200 vs/sh, 1080 m, 1000 m, 870 m, 830 m, 760 m, 740 m, 700 m.

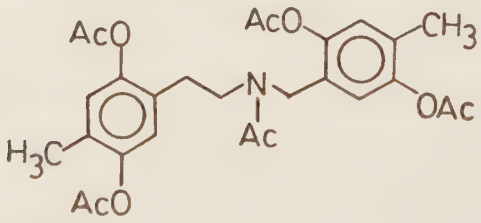
Massenspektrum: (180°C, $10^{-6}$ Torr)

m/z (rel. Int.): 317(1,$M^+$), 299(7), 181(26), 163(100), 148(95), 138(63), 137(50), 91(21), 77(15), 65(9).

$^1$H-NMR-Spektrum (Pyridin-$d_5$): (80 MHz)

| δ/ppm | | | | |
|---|---|---|---|---|
| : | 1,15 | (d) | 3H | $\underline{CH_3}$-CH- J= 6,3 Hz |
| | 2,45 | (s) | 6H | Ar-$\underline{CH_3}$ (2x) |
| | 2,95 | (mc) | 2H | Ar-$\underline{CH_2}$-CH-N- |
| | 3,30 | (mc) | 2H | Ar-$CH_2$-$\underline{CH}$-NH- (1H austauschb.) |
| | 4,13 | (mc) | 2H | Ar-$\underline{CH_2}$-N- (Rotamere) |
| | 7,15 | (mc) | 4H | Aryl-$\underline{H}^{3/3'/6/6'}$ |
| | 9,50 | (br) | 4H | -$\underline{OH}$ (4x) (austauschbar) |

N-Acetyl-N[(2,5-diacetyloxy-4-methyl-phenyl)-methyl]-2-(2,5-di-acetyloxy-4-methyl-phenyl)-ethylamin (82a )




Vorschrift: AAV 4

0,5 g (0,0017 mol) Hydrochinon 81a

20 ml Acetanhydrid

Ausbeute: 0,5 g = 59,1% d.Th., weißes Pulver

Schmelzpunkt: 116-117°C

IR-Spektrum (KBr):

3020 w (C-H), 2920 w (C-H), 1750 s/sh (C=O), 1640 s/sh (C=O), 1610 w (C=C); 1500 m (C=C), 1430 m/sh, 1370 s, 1210 s/sh, 1180 s, 1160 s/sh, 910 m, 880 w, 820 m, 780 w.

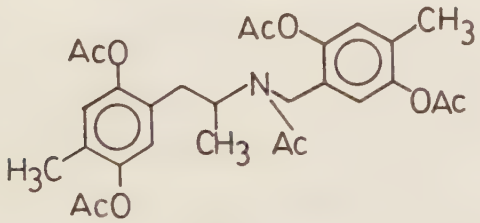
Massenspektrum: (170°C,$10^{-6}$ Torr)

m/z (rel. Int.): 513(1,$M^+$), 481(1), 429(1), 387(1), 345(1), 303(1), 280(5), 250(20), 179(36), 150(17), 137(31), 43(100).

$^1$H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$): (80 MHz)

| δ/ppm | | | | |
|---|---|---|---|---|
| : | 2,03 | (s) | 3H | $\underline{CH_3}$-CO-N- |
| | 2,13 | (s) | 6H | Ar-$\underline{CH_3}$ (2x) |
| | 2,27 | (mc) | 12H | $\underline{CH_3}$CO-O- (4x) (Rotamere) |
| | 2,61 | (mc) | 2H | Ar-$\underline{CH_2}$-$CH_2$-N- |
| | 3,39 | (mc) | 2H | Ar-$CH_2$-$\underline{CH_2}$-N- |
| | 4,50 | (mc) | 2H | Ar-$\underline{CH_2}$-N- (Rotamere) |
| | 6,90 | (mc) | 4H | Aryl-$\underline{H}^{3/3'/6/6'}$ |

N-[(2,5-Diacetyloxy-4-methyl-phenyl)-methyl]-2-(2,5-diacetyloxy-4-methyl-phenyl)-1-methyl-ethylamin ( 82b )




Vorschrift: AAV 4

0,5 g (0,0016 mol) Hydrochinon 81b

20 ml Acetanhydrid

Ausbeute: 0,3 g = 24,9% d.Th., weißes Pulver

Schmelzpunkt: 54-55°C

Elementaranalyse: $C_{28}H_{33}NO_9$ MG : 527,58

Ber.: C 64,11 H 6,34 N 2,67

Gef.: C 64,19 H 6,57 N 2,61

IR-Spektrum (KBr):

3020 w (C-H), 2920 m/sh (C-H), 1760 vs/sh (CO-O), 1640 s/sh (CO-N), 1610 m (C=C), 1500 m (C=C), 1420 m/sh, 1370 s, 1220 s/sh, 1180 s, 1160 vs/sh, 1020 s, 980 w, 930 m/sh, 750 w.

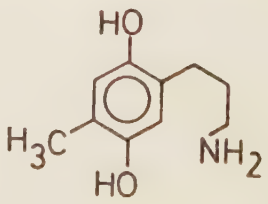
Massenspektrum: (160°C, $10^{-6}$ Torr)

m/z (rel. Int.): 527(2,$M^+$), 485(1), 443(1), 401(1), 359(1), 317(1), 306(5), 264(87), 179(95), 137(76), 91(2), 77(1), 43(100).

$^1$H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$): (80 MHz)

| δ/ppm | | | | |
|---|---|---|---|---|
| : | 1,12 | (d) | 3H | $\underline{CH_3}$-CH- J= 7,1 Hz |
| | 1,97 | (s) | 3H | $\underline{CH_3}$-CO-N- |
| | 2,13 | (s) | 3H | Ar-$\underline{CH_3}$ (2x) |
| | 2,27 | (s) | 3H | $\underline{CH_3}$-CO-O- |
| | 2,29 | (s) | 6H | $\underline{CH_3}$-CO-O- |
| | 2,33 | (s) | 3H | $\underline{CH_3}$-CO-O- |
| | 2,75 | (mc) | 2H | Ar-$\underline{CH_2}$-CH- |
| | 4,04 | (s) | 2H | Ar-$\underline{CH_2}$-N-Ac |
| | 4,70 | (mc) | 1H | Ar-$CH_2$-$\underline{CH}$-N-Ac |
| | 6,90 | (mc) | 4H | Aryl-$\underline{H}^{3/3'/6/6'}$ |

3-(2,5-Dihydroxy-4-methyl-phenyl)-propylamin ( 83 )




Vorschrift: AAV 6

10,0 g (0,0028 mol) Amin 34a

1,0 g Pd/C (10% Pd)

100 ml Tetrahydrofuran

Ausbeute: 3,75 g = 74,8% d.Th., weißes, luftempfindliches Pulver

Schmelzpunkt: 152-154°C

Elementaranalyse: $C_{10}H_{15}NO_2$ MG : 181,24

Ber.: C 66,27 H 8,83 N 7,73

Gef.: C 66,00 H 8,71 N 7,65

IR-Spektrum (KBr):

3600-2500 s/br (O-H, N-H, C-H), 1620 m/sh (C=C), 1510 m/sh (C=C), 1470 vs, 1410 s, 1380 m, 1340 m, 1300 m, 1280 m, 1220 s, 1200 s, 1180 s, 1110 m, 1090 m, 1080 m, 1010 m, 970 w, 890 m, 870 m, 830 m, 800 m, 740 m, 670 m/sh.

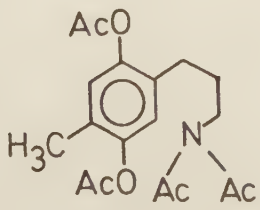
Massenspektrum: (80°C, $10^{-6}$ Torr)

m/z (rel. Int.): 181(1,$M^+$), 163(100), 148(31), 147(29), 146(27), 133(18), 132(21), 118(15), 91(30), 77(24), 65(16).

$^1$H-NMR-Spektrum (DMSO-$d_6$): (80 MHz)

| δ/ppm | | | |
|---|---|---|---|
| 1,95 | (mc) | 2H | Ar-$CH_2$-$\underline{CH_2}$-$CH_2$-N- |
| 2,10 | (s) | 3H | Ar-$\underline{CH_3}$ |
| 2,70 | (mc) | 2H | Ar-$\underline{CH_2}$-$CH_2$-$CH_2$-N- |
| 3,26 | (mc) | 2H | Ar-$CH_2$-$CH_2$-$\underline{CH_2}$-N- |
| 4,50 | (br) | 2H | -$\underline{NH_2}$ (austauschbar) |
| 6,70 | (s) | 1H | Aryl-$\underline{H}^3$ |
| 6,96 | (s) | 1H | Aryl-$\underline{H}^6$ |
| 10,50 | (br) | 2H | -$\underline{OH}$ (2x)(austauschbar) |

N,N-Diacetyl-3-(2,5-diacetyloxy-4-methyl-phenyl)-propyl-amin (84)




Vorschrift: AAV 4

0,5 g (0,0028 mol) Hydrochinon 83

20 ml Acetanhydrid

Ausbeute: 0,8 g = 82,9% d.Th. , weiße Kristalle

Schmelzpunkt: 71-72°C

Elementaranalyse: $C_{18}H_{23}NO_6$ MG : 349,39

Ber.: C 61,89 H 6,59 N 4,01

Gef.: C 62,18 H 6,58 N 3,81

IR-Spektrum (KBr):

3030 w (C-H), 2970 m/sh (C-H), 2940 w (C-H), 1760 s/sh (C=O), 1700 s/sh (C=O), 1610 w (C=C), 1500 s (C=C), 1470 m, 1420 m/sh, 1370 s/sh, 1360 s, 1270 s/sh, 1260 s, 1240 s, 1220 s/sh, 1180 s, 1150 s/sh, 1050 m/sh, 1010 s, 980 m, 940 m/sh, 750 w.

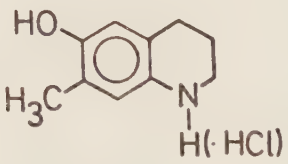
Massenspektrum: (130°C, $10^{-6}$ Torr)

m/z (rel. Int.): 349(2,$M^+$), 307(5), 265(10), 223(25), 205(10), 164(20), 43(100).

$^1$H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$): (80 MHz)

| δ/ppm | | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 1,80 | (mc) | 2H | Ar-$CH_2$-$CH_2$-$CH_2$- |
| | 2,13 | (s) | 3H | Ar-$CH_3$ |
| | 2,30 | (s) | 12H | $CH_3$COO- (2x) |
| | | | | $CH_3$CO-N-(2x) |
| | 2,52 | (mc) | 2H | Ar-$CH_2$-$CH_2$- |
| | 3,62 | (mc) | 2H | Ar-$CH_2$-$CH_2$-$CH_2$-N-Ac |
| | 6,88 | (s) | 2H | Aryl-H$^{3/6}$ |

6- Hydroxy-7-methyl-1,2,3,4-tetrahydrochinolinhydrochlorid (85·HCl)




6,0 g (0,015 mol) Hydrochlorid 34a·HCl werden in Methanol gelöst und mit 1,0 g Pd/C (10% Pd) versetzt. Das Gemisch wird bei Raumtemperatur und Normaldruck hydriert (680 ml $H_2$). Die Pd/C wird mit einer Umkehrfritte unter Argon abfiltriert und das Lösungsmittel bei 40°C im Hochvakuum abdestilliert. Der zurückbleibende Feststoff wird aus Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute: 2,1 g = 70,4% d.Th. , weißes Pulver

Schmelzpunkt: 254-255°C (Zers.)

Elementaranalyse: $C_{10}H_{14}ClNO$ MG : 199,68 (Base : 163,22)

Ber.: C 73,26 H 8,59 N 8,59

Gef.: C 73,15 H 8,50 N 8,40

IR-Spektrum (KBr):

3400-3100 s/br (O-H), 3050-2400 s/br ($NH_2^+Cl^-$, C-H), 1610 m (C=C), 1570 m (C=C), 1510 m/sh (C=C), 1470 s/sh, 1440 m, 1410 m, 1380 m, 1360 m, 1340 m, 1280 m, 1260 s, 1230 m, 1200 m, 1190 s, 1100 m, 1060 m, 1010 m, 960 m, 930 m, 880 m, 870 s, 840 w, 800 w, 700 w, 650 m/sh.

Massenspektrum: (160°C, $10^{-6}$ Torr)

m/z (rel. Int.): 163(100,$M^+$), 162(78), 148(22) 147(23), 133(14), 132(22), 117(11), 91(19), 77(17), 65(13).

$^1$H-NMR-Spektrum (DMSO-$d_6$): (60 MHz)

| δ/ppm | | | |
|---|---|---|---|
| 1,95 | (mc) | 2H | Ar-$CH_2$-$\underline{CH_2}$-$CH_2$- |
| 2,09 | (s) | 3H | Ar-$\underline{CH_3}$ |
| 2,65 | (mc) | 2H | Ar-$\underline{CH_2}$-$CH_2$- |
| 3,22 | (mc) | 2H | Ar-$CH_2$-$CH_2$-$\underline{CH_2}$-N- |
| 6,67 | (s) | 1H | Aryl-$\underline{H}^5$ |
| 6,91 | (s) | 1H | Aryl-$\underline{H}^8$ |
| 9,70 | (br) | 2H | -$\underline{NH_2^+}Cl^-$ (austauschbar) |
| 15,00 | (br) | 1H | -$\underline{OH}$ (austauschbar) |

Base:

Vorschrift: Methode a): AAV 10

1,0 g (0,0055 mol) Hydrochinon 83 in 20 ml Aceton

0,05 g (0,0002 mol) DDQ

Methode b): 1,0 g (0,0055 mol) Hydrochinon 83 gelöst in Tetrahydrofuran wird 5 Stunden im offenen Gefäß gerührt. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und das Öl nach a) aufgearbeitet.

Ausbeute: a): 0,5 g = 51,1% d.Th. ,weißes Pulver

b): 0,6 g = 61,3% d.Th.

Schmelzpunkt: 169-171°C

Elementaranalyse: $C_{10}H_{13}NO$ MG : 163,22

Ber.: C 73,62 H 7,98 N 8,59

Gef.: C 73,35 H 7,68 N 8,29

IR-Spektrum (KBr):

3500-3100 m/br (O-H, N-H), 3020 w (C-H), 2920 m/sh (C-H), 2860 m/sh (C-H), 1610 w (C=C), 1500 s/sh (C=C), 1450 w, 1410 m/sh, 1280 m/sh, 1220 s/sh, 1190 m, 1180 m, 1110 w, 1080 m, 1010 w, 970 w, 900 m/sh, 800 m, 740 w, 690 m/sh.

Massenspektrum: (110°C, $10^{-6}$ Torr)

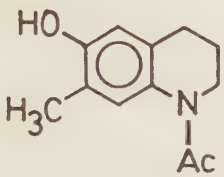
m/z (rel. Int.): analog zum Hydrochlorid

$^1$H-NMR-Spektrum (Pyridin-$d_5$): (60 MHz)

| δ/ppm : | | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 1,80 | (mc) | 2H | Ar-$CH_2\underline{CH_2}$-$CH_2$- |
| | 2,36 | (s) | 3H | Ar-$\underline{CH_3}$ |
| | 2,61 | (mc) | 2H | Ar-$\underline{CH_2}$-$CH_2$- |
| | 3,18 | (mc) | 2H | Ar-$CH_2$-$CH_2$-$\underline{CH_2}$-N- |
| | 5,00 | (br) | 1H | -NH- (austauschbar) |
| | 6,57 | (s) | 1H | Aryl-$\underline{H}^5$ |
| | 6,81 | (s) | 1H | Aryl-$\underline{H}^8$ |
| | 9,50 | (br) | 1H | -OH (austauschbar) |

1-Acetyl-6-hydroxy-7-methyl-1,2,3,4-tetrahydrochinolin

( 86 )




0,3 g (0,0018 mol) Tetrahydrochinolin 85 werden mit 20 ml Acetanhydrid versetzt und 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das ausfallende weiße Pulver wird abfiltriert,mit Ether gewaschen und aus Isopropanol umkristallisiert.

Ausbeute: 0,3 g = 79,5% d.Th.

Schmelzpunkt: 197-199°C

Elementaranalyse: $C_{12}H_{15}NO_2$ MG : 205,26

Ber.: C 70,24 H 7,32 N 6,83

Gef.: C 70,37 H 7,37 N 6,83

IR-Spektrum (KBr):

3400-3000 m/br (O-H, C-H), 2960 m (C-H), 2940 s (C-H), 2860 m/sh (C-H), 1620 s/sh (C=O), 1610 s (C=C), 1510 s/sh (C=C), 1450 s/sh, 1410 s/sh, 1380 s, 1360 s, 1350 m, 1320 m, 1310 m,

1290 m, 1260 m, 1230 m, 1190 s/sh, 1110 m/sh, 1030 m/sh,
1000 w, 960 m, 950 m, 900 m, 890 m, 880 m, 800 m, 740 w, 640 m.

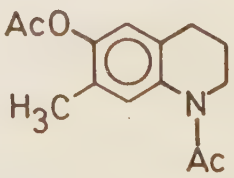
Massenspektrum: (140°C, $10^{-6}$ Torr)

m/z (rel. Int.): 205(52,$M^+$), 163(100), 162(61), 148(14),147(15), 91(11), 77(13), 65(8), 43(83).

$^1$H-NMR-Spektrum (Pyridin $d_5$): (60 MHz)

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| δ/ppm : | 1,73 | (mc) | 2H | Ar-$CH_2$-$CH_2$-$CH_2$- |
| | 2,28 | (s) | 3H | Ar-$CH_3$ |
| | 2,43 | (s) | 3H | $CH_3$-CO-N- |
| δ/ppm : | 2,50 | (t) | 2H | Ar-$CH_2$-$CH_2$- J= 7 Hz |
| | 3,79 | (t) | 2H | Ar-$CH_2$-$CH_2$-$CH_2$-N- J= 7 Hz |
| | 6,50 | (br) | 1H | -OH (austauschbar) |
| | 6,90 | (s) | 1H | Aryl-$H^5$ |
| | 7,20 | (s) | 1H | Aryl-$H^8$ |

1-Acetyl-6-acetyloxy-7-methyl-1,2,3,4-tetrahydrochinolin
( 87 )




Vorschrift: AAV 4

0,8 g (0,005 mol) Tetrahydrochinolin 85

20 ml Acetanhydrid

Ausbeute: 0,8 g = 66,0% d.Th., farblose Kristalle

Schmelzpunkt: 64-65°C

Elementaranalyse: $C_{14}H_{17}NO_3$ MG : 247,30

Ber.: C 68,02 H 6,88 N 5,67

Gef.: C 67,93 H 6,86 N 5,63

IR-Spektrum (KBr):

3020 w (C-H), 2960 m/sh (C-H), 1760 s/sh (C=O), 1650 s/sh (C=O), 1610 m (C=C), 1510 s/sh (C=C), 1430 m/sh, 1380 s/sh, 1340 m, 1290 m, 1260 m, 1220 s, 1200 s, 1180 s, 1120 m, 1080 m, 1020 m, 970 w, 920 m/sh, 880 w, 790 w, 740 w, 720 w, 650 m.

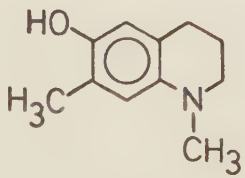
Massenspektrum: (100°C, $10^{-6}$ Torr)

m/z (rel. Int.): 247(4,$M^+$), 205(25), 163(100), 162(36), 148(8), 147(8), 91(9), 77(8), 65(4), 43(58).

$^1$H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$): (60 MHz)

| δ/ppm : | | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 1,90 | (mc) | 2H | Ar-$CH_2$-$\underline{CH_2}$-$CH_2$- |
| | 2,12 | (s) | 3H | Ar-$\underline{CH_3}$ |
| | 2,20 | (s) | 3H | $\underline{CH_3}$-CO-N- |
| | 2,28 | (s) | 3H | $\underline{CH_3}$-CO-O- |
| | 2,68 | (t) | 2H | Ar-$\underline{CH_2}$-$CH_2$- J= 7 Hz |
| | 3,71 | (t) | 2H | Ar-$CH_2$-$CH_2$-$\underline{CH_2}$-N- J=7 Hz |
| | 6,77 | (s) | 1H | Aryl-$\underline{H}^5$ |
| | 7,10 | (s) | 1H | Aryl-$\underline{H}^8$ |

6-Hydroxy-1,7-dimethyl-1,2,3,4-tetrahydrochinolin ( 89 )




Vorschrift: AAV 10

1,0 g (0,005 mol) Hydrochinon 88 in 30 ml Aceton

0,05 g (0,0002 mol) DDQ oder Luftoxidation

Ausbeute: 0,4 g = 44,1% d.Th. , farblose Kristalle

Schmelzpunkt: 89-90°C

Elementaranalyse: $C_{11}H_{15}NO$ MG : 177,25

Ber.: C 74,58 H 8,48 N 7,91

Gef.: C 74,56 H 8,30 N 7,76

IR-Spektrum (KBr):

3500-3000 m/br (O-H, C-H), 2960 s (C-H), 2940 s (C-H), 2920 s (C-H), 2840 m (C-H), 1620 w (C=C), 1510 s/sh (C=C), 1470 s, 1450 s/sh, 1410 s, 1380 m, 1350 m, 1300 m, 1280 s, 1270 s, 1240 s, 1200 s/sh, 1180 s, 1130 s, 1080 w, 1050 m, 1010 m, 980 m, 920 w, 890 s, 880 m, 850 m, 790 m, 710 w, 700 w, 680 m, 640 m.

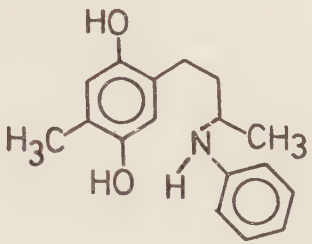
Massenspektrum: (80°C, $10^{-6}$ Torr)

m/z (rel. Int.): 177(100,$M^+$), 176(88), 162(11),161(13), 160(19), 148(6), 147(9), 146(7), 133(6), 117(4), 91(11), 77(14), 65(7).

$^1$H-NMR-Spektrum (DMSO-$d_6$): (80 MHz)

| δ/ppm | | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 1,83 | (mc) | 2H | Ar-$CH_2$-$\underline{CH}_2$-$CH_2$- |
| | 2,03 | (s) | 3H | Ar-$\underline{CH}_3$ |
| | 2,50 | (mc) | 2H | Ar-$\underline{CH}_2$-$CH_2$- |
| | 2,69 | (s) | 3H | -N-$\underline{CH}_3$ |
| | 2,97 | (t) | 2H | Ar-$CH_2$-$CH_2$-$\underline{CH}_2$-N- |
| | 6,35 | (s) | 2H | Aryl-$\underline{H}^{5/8}$ |
| | 8,12 | (br) | 1H | -$\underline{OH}$ (austauschbar) |

N-Phenyl-3-(2,5-dihydroxy-4-methyl-phenyl)-1-methyl-propyl-amin ( 91a )



Vorschrift: AAV 6

10,0 g (0,022 mol) Amin 46a

1,5 g Pd/C (10% Pd)

150 ml Tetrahydrofuran

Ausbeute: 84,7% d.Th. , weißes luftempfindliches Pulver

Schmelzpunkt: 65-66°C

Elementaranalyse: $C_{17}H_{21}NO_2$ MG : 271,36

Ber.: C 75,28 H 7,25 N 5,17

Gef.: C 75,15 H 6,99 N 5,00

IR-Spektrum (KBr):

3600-3400 m/br (O-H), 3360 s/sh (N-H), 3040 m (C-H), 2980 m (C-H), 2940 m (C-H), 2880 m (C-H), 1610 s (C=C), 1500 s/sh (C=C), 1460 s/sh, 1420 s, 1370 m, 1330 w/sh, 1260 m, 1230 m, 1200 vs/sh, 1150 m/sh, 1110 m, 1080 m, 1040 w, 1000 w, 960w, 890 m, 870 m, 840 m, 760 m/sh, 700 s.

Massenspektrum: (80°C, $10^{-6}$ Torr)

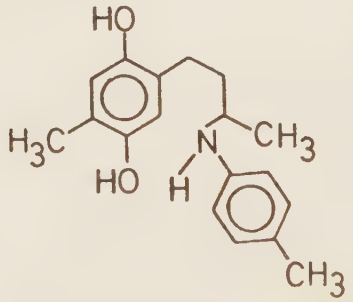
m/z (rel. Int.): 271(4,$M^+$), 253(5), 238(9), 178(6), 137(8), 120(100), 110(10), 93(3), 91(3), 77(6), 65(2).

$^1$H-NMR-Spektrum (Pyridin-$d_5$): (80 MHz)

| δ/ppm | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 1,22 | (d) | 3H | $\underline{CH_3}$-CH- | J= 6,3 Hz |
| 2,10 | (mc) | 2H | Ar-$CH_2$-$\underline{CH_2}$-CH- | |

| δ/ppm | | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 2,45 | (s) | 3H | Ar-$\underline{CH}_3$ |
| | 3,05 | (mc) | 2H | Ar-$\underline{CH}_2$-$CH_2$- |
| | 3,65 | (mc) | 2H | Ar-$CH_2$-$CH_2$-$\underline{CH}$-N- |
| | 5,15 | (br) | 1H | -$\underline{NH}$- (austauschbar) |
| | 7,13 | (mc) | 7H | Aryl-$\underline{H}^{3/6}$ und -N-$\underline{Ph}$ |
| | 10,41 | (br) | 2H | -$\underline{OH}$ (2x) (austauschbar) |

N-(4-Methylphenyl)-3-(2,5-dihydroxy-4-methyl-phenyl)-1-methyl-propylamin ( 91b )




Vorschrift: AAV 6

10,0 g (0,0199 mol) Amin 46b

1,5 g Pd/C (10% Pd)

200 ml Tetrahydrofuran

Ausbeute: 4,5 g = 79,3% d.Th. , weißes luftempfindliches Pulver

Schmelzpunkt: 90-91°C

Elementaranalyse: $C_{18}H_{23}NO_2$ MG : 285,39

Ber.: C 75,79 H 8,07 N 4,91

Gef.: C 75,55 H 8,21 N 5,13

IR-Spektrum (KBr):

3500-3300 m/br (O-H), 3280 s (N-H), 3020 m (C-H), 2980 m (C-H), 2920 s (C-H), 2860 m (C-H), 1610 m (C=C), 1510 vs/sh (C=C), 1460 m/sh, 1420 s/sh, 1370 m, 1330 w, 1290 w, 1260 m, 1230 m, 1200 vs, 1170 m, 1140 m, 1120 w, 1100 w/sh, 1080 w, 1030 w, 960 w, 870 m/sh, 820 s/sh, 750 w, 730 m, 700 w.

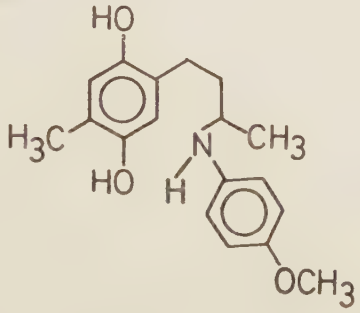
Massenspektrum: (90°C, $10^{-6}$Torr)

m/z (rel. Int.): 285(9,$M^+$), 277(28), 252(64), 196(2), 180(2), 178(8), 134(100), 91(28), 77(5), 65(11).

$^1$H-NMR-Spektrum (Pyridin-$d_5$): (80 MHz)

| δ/ppm | | | | |
|---|---|---|---|---|
| : | 1,21 | (d) | 3H | $\underline{CH_3}$-CH- J= 7 Hz |
| | 2,10 | (mc) | 2H | Ar-$CH_2$-$\underline{CH_2}$-CH- |
| | 2,19 | (s) | 3H | Ar-$\underline{CH_3}$ |
| | 2,47 | (s) | 3H | -N-Ph-$\underline{CH_3}$(p) |
| | 3,07 | (mc) | 2H | Ar-$\underline{CH_2}$-$CH_2$- |
| | 3,65 | (mc) | 1H | Ar-$CH_2$-$CH_2$-$\underline{CH}$-N- |
| | 5,10 | (br) | 1H | -$\underline{NH}$- (austauschbar) |
| | 6,68 | (s) | 1H | Aryl-$\underline{H}^3$ |
| | 6,79 | (s) | 1H | Aryl-$\underline{H}^6$ |
| | 7,14 | (mc) | 4H | -N-$\underline{Ph}$-$CH_3$(p) |
| | 10,46 | (br) | 2H | -$\underline{OH}$ (2x) (austauschbar) |

N-(4-Methyloxyphenyl)-3-(2,5-dihydroxy-4-methyl-phenyl)-1-methyl-propylamin (91c)




Vorschrift: AAV 6

10,0 g (0,021 mol) Amin 46c

1,5 g Pd/C (10% Pd)

200 ml Tetrahydrofuran

Ausbeute: 4,9 g = 78,3% d.Th. , weißes luftempfindliches Pulver

Schmelzpunkt: 151-152°C

Elementaranalyse: $C_{18}H_{23}NO_3$ MG : 301,39

Ber.: C 71,76 H 7,64 N 4,65

Gef.: C 71,63 H 7,57 N 4,37

IR-Spektrum (KBr):

3600-3300 s/br (O-H), 3260 s (N-H), 3040 m (C-H), 2960 s/sh (C-H), 2920 s/sh (C-H), 1610 w/sh (C=C), 1510 vs/sh (C=C), 1460 s, 1440 s/sh, 1420 s, 1370 m, 1310 m, 1260 s, 1240 vs/sh, 1200 vs/sh, 1160 m, 1140 m, 1120 m, 1100 m, 1030 m/sh, 960 w, 900 m/sh, 870 m, 830 m/sh, 800 w, 760 m, 740 m, 730 m, 710 m, 700 m.

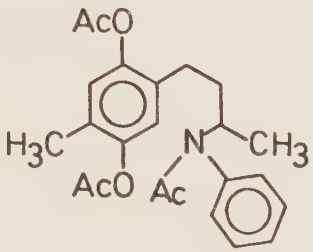
Massenspektrum: (100°C, $10^{-6}$ Torr)

m/z (rel. Int.): 301(3,$M^+$), 283(2), 150(100), 137(15),123(17), 108(15), 91(5), 77(3), 65(3).

$^1$H-NMR-Spektrum (Pyridin-$d_5$): (80 MHz)

| δ/ppm | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 1,22 | (d) | 3H | $\underline{CH_3}$-CH- | J= 6,2 Hz |
| 2,18 | (mc) | 2H | Ar-$CH_2$-$\underline{CH_2}$-CH- | |
| 2,46 | (s) | 3H | Ar-$\underline{CH_3}$ | |
| 3,08 | (mc) | 2H | Ar-$\underline{CH_2}$-$CH_2$- | |
| 3,58 | (mc) | 1H | Ar-$CH_2$-$CH_2$-$\underline{CH}$-N- | |
| 3,64 | (s) | 3H | -N-Ph-O-$\underline{CH_3}$(p) | |
| 5,00 | (br) | 1H | -$\underline{NH}$- (austauschbar) | |
| 6,83 | (mc) | 6H | Aryl-$\underline{H}^{3/6}$ und -N-$\underline{Ph}$-O-$CH_3$(p) | |
| 10,50 | (br) | 2H | -$\underline{OH}$ (2x) (austauschbar) | |

N-Acetyl-N-phenyl-3-(2,5-diacetyloxy-4-methyl-phenyl)-1-methyl-propylamin (92a)




Vorschrift: AAV 4

0,5 g (0,0018 mol) Hydrochinon 91a

20 ml Acetanhydrid

Ausbeute: 0,7 g = 95,6% d.Th. , weißes Pulver

Schmelzpunkt: 87-88°C

Elementaranalyse: $C_{23}H_{27}NO_5$ MG : 397,47

Ber.: C 69,52 H 6,80 N 3,53

Gef.: C 69,31 H 6,72 N 3,35

IR-Spektrum (KBr):

3030 w (C-H), 2980 w (C-H), 2960 m (C-H), 2940 w (C-H), 1755 s (C=O), 1640 s/sh (C=O), 1600 m (C=C), 1500 s (C=C), 1450 w, 1430 m, 1400 m, 1360 s, 1330 m, 1210 s/sh, 1160 s, 1140 w, 1080 w/sh, 1040 w, 1020 m/sh, 940 m/sh, 770 w, 700 s.

Massenspektrum: (110°C, $10^{-6}$ Torr)

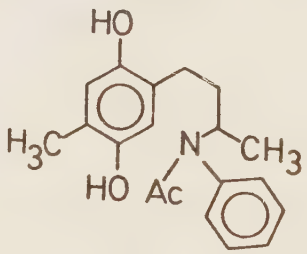
m/z (rel. Int.): 397(5,$M^+$), 355(5), 337(5), 313(10), 295(5), 220(5), 178(65), 163(25), 137(20), 120(85), 43(100).

$^1$H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$): (60 MHz)

| δ/ppm | | | | |
|---|---|---|---|---|
| : | 1,05 | (d) | 3H | $\underline{CH_3}$-$CH_2$- J= 7 Hz |
| | 1,72 | (s) | 3H | $\underline{CH_3}$-CO-N- |
| | 1,90 | (mc) | 2H | Ar-$CH_2$-$\underline{CH_2}$-CH- |
| | 2,08 | (s) | 3H | Ar-$\underline{CH_3}$ |
| | 2,25 | (s) | 6H | $\underline{CH_3}$CO-O- (2x) |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| δ/ppm | : 2,50 | (mc) | 2H | Ar-$\underline{CH_2}$-$CH_2$- |
| | 4,85 | (mc) | 1H | Ar-$CH_2$-$CH_2$-$\underline{CH}$-N-Ac |
| | 6,82 | (s) | 2H | Aryl-$\underline{H}^{3/6}$ |
| | 7,25 | (mc) | 5H | -N-$\underline{Ph}$ |

N-Acetyl-N-phenyl-3-(2,5-dihydroxy-4-methyl-phenyl)-1-methyl-propylamin ( 93a )




Vorschrift: AAV 5

4,5 g (0,009 mol) Amin 47a

0,5 g Pd/C (10% Pd)

200 ml Tetrahydrofuran (Verbr. $H_2$: 410 ml)

Ausbeute: 1,8 g = 64,1% d.Th. , weißes Pulver

Schmelzpunkt: 195-196°C

Elementaranalyse: $C_{19}H_{23}NO_3$ MG : 313,40

Ber.: C 72,84 H 7,35 N 4,47

Gef.: C 73,11 H 7,28 N 4,44

IR-Spektrum (KBr):

3450-3200 m/br (O-H), 3080 w (C-H), 2980 w (C-H), 2940 w (C-H), 1630 s (C=O), 1590 s (C=C), 1510 m (C=C), 1490 m, 1450 m, 1420 m, 1400 m, 1360 w, 1330 m, 1320 m, 1260 w, 1230 m, 1220 m, 1200 s, 1120 w, 1070 w, 1030 w, 1000 w, 950 w, 880 m, 780 m, 710 m, 700 w.

Massenspektrum: (170°C, $10^{-6}$ Torr)

m/z (rel. Int.): 313(5,$M^+$), 295(2), 271(2), 178(20), 163(10), 138(15), 120(100), 78(10), 43(21).

Schmelzpunkt: 159-160°C

Elementaranalyse: $C_{20}H_{25}NO_3$ MG : 327,43

Ber.: C 73,40 H 7,65 N 4,28

Gef.: C 73,25 H 7,42 N 4,18

IR-Spektrum (KBr):

3500-3200 m/br (O-H), 3040 w (C-H), 2960 m (C-H), 2920 m (C-H), 1620 s/sh (C=O), 1600 s (C=C), 1510 m (C=C), 1420 s/sh, 1380 m/sh, 1330 m, 1200 s/sh, 1130 w, 1110 w, 1070 w, 870 w/sh, 820 m, 740 w, 700 w, 650 w.

Massenspektrum: (150°C, $10^{-6}$ Torr)

m/z (rel. Int.): 327(10,$M^+$), 309(5), 185(2), 178(49), 163(10), 134(100), 107(17), 91(15), 77(5), 65(8), 43(25).

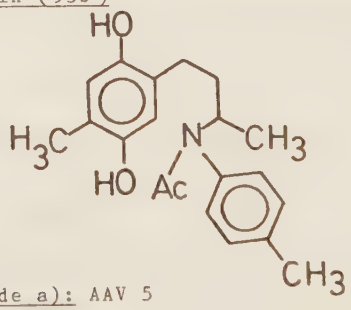
$^1$H-NMR-Spektrum (Pyridin-$d_5$): (60 MHz)

| δ/ppm | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 1,05 | (d) | 3H | $\underline{CH_3}$-CH- | J= 7Hz |
| 1,81 | (s) | 3H | $\underline{CH_3}$-CO-N- | |
| 1,90 | (mc) | 2H | Ar-$CH_2$-$\underline{CH_2}$-CH- | |
| 2,23 | (s) | 3H | Ar-$\underline{CH_3}$ | |
| 2,42 | (s) | 3H | -N-Ph-$\underline{CH_3}$(p) | |
| 3,05 | (mc) | 2H | Ar-$\underline{CH_2}$-$CH_2$- | |
| 5,29 | (mc) | 1H | Ar-$CH_2$-$CH_2$-$\underline{CH}$-N-Ac | |
| 7,11 | (mc) | 6H | Aryl-$\underline{H}^{3/6}$ und -N-$\underline{Ph}$-$CH_3$(p) | |
| 10,50 | (br) | 2H | -$\underline{OH}$ (2x) (austauschbar) | |

$^1$H-NMR-Spektrum (Pyridin-$d_5$): (80 MHz)

| δ/ppm : | | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 1,05 | (d) | 3H | $\underline{CH_3}$-CH- J= 6,3 Hz |
| | 1,79 | (s) | 3H | $\underline{CH_3}$-CO-N- |
| | 1,90 | (mc) | 2H | Ar-$CH_2$-$\underline{CH_2}$-CH- |
| | 2,41 | (s) | 3H | Ar-$\underline{CH_3}$ |
| | 3,05 | (mc) | 2H | Ar-$\underline{CH_2}$-$CH_2$- |
| | 5,20 | (mc) | 1H | Ar-$CH_2$-$CH_2$-$\underline{CH}$-N-Ac |
| | 7,05 | (s) | 1H | Aryl-$\underline{H}^6$ |
| | 7,12 | (s) | 1H | Aryl-$\underline{H}^3$ |
| | 7,29 | (mc) | 5H | -N-$\underline{Ph}$ |
| | 10,50 | (br) | 2H | -$\underline{OH}$ (2x) (austauschbar) |

N-Acetyl-N-(4-methylphenyl)-3-(2,5-dihydroxy-4-methyl-phenyl)-1-methyl-propylamin (93b)




Vorschrift: Methode a): AAV 5

4,0 g (0,0079 mol) Amin 47b

0,5 g Pd/C (10% Pd)

200 ml Tetrahydrofuran

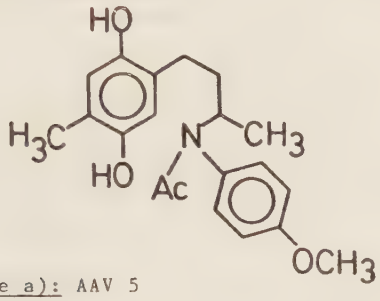
Methode b):

1,0 g (0,0035 mol) Hydrochinon 91b werden in 20 ml Acetanhydrid 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der ausfallende Feststoff wird abgefrittet und mit Ether gewaschen.

Ausbeute: Methode a): 1,6 g = 62,0% d.Th., weißes Pulver

Methode b): 0,9 g = 78,6% d.Th.

N-Acetyl-N-(4-methyloxyphenyl)-3-(2,5-dihydroxy-4-methyl-phenyl)-1-methyl-propylamin (93c )




Vorschrift: Methode a): AAV 5

3,6 g (0,0069 mol) Amin 47c

0,5 g Pd/C (10% Pd)

200 ml Tetrahydrofuran Verbr. $H_2$: 310 ml

Methode b):

1,0 g (0,0033 mol) Hydrochinon 91c werden mit 20 ml Acetanhydrid versetzt und 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der ausfallende Niederschlag wird abgefrittet und mit Ether gewaschen.

Ausbeute: Methode a): 1,9 g = 90,8% d.Th. , weißes Pulver

Methode b): 0,9 g = 79,5% d.Th.

Schmelzpunkt: 166-167°C

Elementaranalyse: $C_{20}H_{25}NO_4$ MG : 343,43

Ber.: C 69,97 H 7,29 N 4,08

Gef.: C 69,66 H 4,49 N 3,84

IR-Spektrum (KBr):

3400 m/br (O-H), 3040 w (C-H), 2980 w (C-H), 2920 w (C-H), 2820 w (C-H), 1630 s (C=O), 1620 s (C=C), 1510 s/sh (C=C), 1470 m, 1460 m, 1420 s/sh, 1370 m, 1340 m/sh, 1330 w, 1290 m, 1250 s/sh, 1200 s/sh, 1180 m/sh, 1130 m, 1110 m, 1070 w, 1020 m/sh, 960 w/sh, 870 m, 840 m, 700 m.

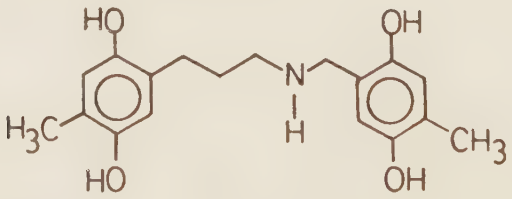
Massenspektrum: (130°C, $10^{-6}$ Torr)

m/z (rel. Int.): 343(6,$M^+$), 325(2), 310(1), 178(34), 165(17), 150(100), 137(37), 123(36), 108(27), 91(5), 77(7), 65(5), 43(41).

$^1$H-NMR-Spektrum (Pyridin-$d_5$): (80 MHz)

| δ/ppm | | | | |
|---|---|---|---|---|
| : | 1,06 | (d) | 3H | $\underline{CH_3}$-CH- J= 6,9 Hz |
| | 1,84 | (s) | 3H | $\underline{CH_3}$-CO-N- |
| | 1,95 | (mc) | 2H | Ar-$CH_2$-$\underline{CH_2}$-CH- |
| | 2,45 | (s) | 3H | Ar-$\underline{CH_3}$ |
| | 3,09 | (mc) | 2H | Ar-$\underline{CH_2}$-$CH_2$- |
| | 3,68 | (s) | 3H | -N-Ph-O-$\underline{CH_3}$(p) |
| | 5,35 | (mc) | 1H | Ar-$CH_2$-$CH_2$-$\underline{CH}$-N-Ac |
| | 6,50 | (br) | 2H | -$\underline{OH}$ (2x) (austauschbar) |
| | 7,11 | (mc) | 6H | Aryl-$\underline{H}^{3/6}$und |
| | | | | -N-$\underline{Ph}$-O-$CH_3$(p) |

N-[(2,5-Dihydroxy-4-methyl-phenyl)-methyl]-3-(2,5-dihydroxy-4-methyl-phenyl)-propylamin (94)




Vorschrift: AAV 6

10 g (0,015 mol) Amin 49

1,5 g Pd/C (10% Pd)

200 ml Tetrahydrofuran

Ausbeute: 4,3 g = 91,8% d.Th., weißes luftempfindliches Pulver

Schmelzpunkt: 59-60°C (Zers.)

Elementaranalyse: $C_{18}H_{23}NO_4$ MG = 317,39

Ber.: C 68,12 H 7,30 N 4,41

Gef.: C 68,06 H 7,47 N 4,06

IR-Spektrum (KBr):

3600-3000 (O-H, N-H, C-H), 2920 m/sh (C-H), 2840 m/sh (C-H), 1610 w/sh (C=C), 1510 s (C=C), 1460 s, 1420 s, 1350 s/sh, 1200 s/sh, 1150 w, 1080 w, 1000 w, 960 m, 880 m, 830 w, 780 m.

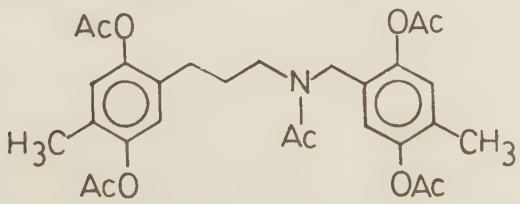
Massenspektrum: (160°C, $10^{-6}$ Torr)

m/z (rel. Int.): 317(1,$M^+$), 299(1), 163(100), 147(13), 91(15), 77(19), 65(6).

$^1$H-NMR-Spektrum (Pyridin-$d_5$): (80 MHz)

| δ/ppm : | | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 1,66 | (mc) | 2H | Ar-$CH_2$-$CH_2$-$CH_2$-N- |
| | 2,30 | (s) | 3H | Ar-$CH_3$ |
| | 2,46 | (s) | 3H | Ar-$CH_3$ |
| | 2,53 | (mc) | 2H | Ar-$CH_2$-$CH_2$-$CH_2$-N- |
| | 3,31 | (mc) | 3H | Ar-$CH_2$-$CH_2$-$CH_2$-NH- (1 Proton austauschbar) |
| | 4,82 | (mc) | 2H | Ar-$CH_2$-N- (Rotamere) |
| | 6,84 | (s) | 1H | Aryl-$H^3$ |
| | 6,89 | (mc) | 3H | Aryl-$H^{3'/6/6'}$ (Rotamere) |
| | 9,50 | (br) | 4H | -OH (4x) (austauschbar) |

N-Acetyl-N-[(2,5-diacetyloxy-4-methyl-phenyl)-methyl]-3-(2,5-diacetyloxy-4-methyl-phenyl)-propylamin ( 95 )



Vorschrift: AAV4

0,5 g (0,0014 mol) Hydrochinon 94

20 ml Acetanhydrid

Ausbeute: 0,6 g = 81,7% d.Th., weißes Pulver

Schmelzpunkt: 116-117°C

Elementaranalyse: $C_{28}H_{33}NO_9$ MG : 527,56

Ber.: C 64,11 H 6,34 N 2,67

Gef.: C 64,37 H 6,16 N 2,71

IR-Spektrum (KBr):

3020 w (C-H), 2920 w/sh (C-H), 1760 s/sh (C=O), 1650 s/sh (C=O), 1610 w (C=C), 1510 m (C=C), 1440 m/sh, 1400 m, 1370 s, 1220 s, 1160 s/sh, 1020 m, 920 m/sh, 850 w, 780 w.

Massenspektrum: (180°C, $10^{-6}$ Torr)

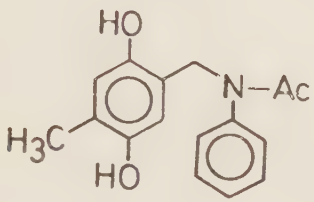
m/z (rel. Int.): 527(1,$M^+$), 485(1), 443(1), 401(1), 359(1), 317(1), 223(7), 179(9), 164(6), 137(11),43(100).

$^1$H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$): (80 MHz)

| δ/ppm : | | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 1,85 | (mc) | 2H | Ar-$CH_2$-$\underline{CH}_2$-$CH_2$- |
| | 2,04 | (s) | 3H | $\underline{CH}_3$-CO-N- |
| | 2,14 | (s) | 6H | Ar-$\underline{CH}_3$ (2x) |
| | 2,29 | (s) | 12H | $\underline{CH}_3$-CO-O- (4x) |
| | 2,41 | (mc) | 2H | Ar-$\underline{CH}_2$-$CH_2$-$CH_2$- |
| | 3,30 | (mc) | 2H | Ar-$CH_2$-$CH_2$-$\underline{CH}_2$-N- |
| | 4,30 | (mc) | 2H | Ar-$\underline{CH}_2$-N- (Rotamere) |
| | 6,90 | (mc) | 4H | Aryl-$\underline{H}^{3/3'/6/6'}$ |

N-Acetyl-N-phenyl-(2,5-dihydroxy-4-methyl-phenyl)-methylamin

( 99a )




Vorschrift: AAV 5

4,0 g (0,0089 mol) Amin 70a

0,6 g Pd/C (10% Pd)

200 ml Tetrahydrofuran

Ausbeute: 1,8 g = 75,0% d.Th., weiße Kristalle

Schmelzpunkt: 137-138°C

Elementaranalyse: $C_{16}H_{17}NO_3$ MG : 271,32

Ber.: C 70,85 H 6,27 N 5,17

Gef.: C 70,48 H 6,20 N 5,15

IR-Spektrum (KBr):

3600-3250 s/br (O-H), 3020 m (C-H), 2940 m/sh (C-H),
2800 m (C-H), 1620 vs/sh (C=O), 1590 vs (C=C), 1510 m/sh (C=C),
1490 s, 1450 s/sh, 1420 s/sh, 1380 vs/sh, 1290 s, 1240 m,
1210 s, 1190 vs, 1170 m, 1150 m, 1070 w, 1020 m, 1010 m,
1000 m, 970 w, 900 m, 870 m/sh, 860 m/sh, 830 w, 780 m,
760 m, 740 m, 720 m, 700 s, 660 m, 630 m, 620 m.

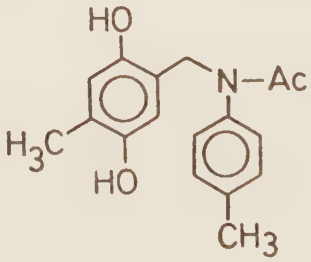
Massenspektrum: (100°C, $10^{-6}$ Torr)

m/z (rel. Int.): 271(11,$M^+$), 229(7), 212(3), 196(74), 93(100),
91(5), 77(23), 65(8), 43(47).

$^1$H-NMR-Spektrum (Pydridin-$d_5$): (80 MHz)

| δ/ppm | | | | |
|---|---|---|---|---|
| : | 1,85 | (s) | 3H | $\underline{CH_3}$-CO-N- |
| | 2,42 | (s) | 3H | Ar-$\underline{CH_3}$ |
| | 5,07 | (s) | 2H | Ar-$\underline{CH_2}$-N-Ac |
| | 6,92 | (s) | 1H | Aryl-$\underline{H}^3$ |
| | 7,10 | (s) | 1H | Aryl-$\underline{H}^6$ |
| | 7,21 | (mc) | 5H | -N-Ph |
| | 9,50 | (br) | 2H | -OH (2x) (austauschbar) |

N-Acetyl-N-(4-methylphenyl)-(2,5-dihydroxy-4-methyl-phenyl)-methylamin ( 99b )




Vorschrift: AAV 5

3,0 g (0,0065 mol) Amin 70b

0,4 g Pd/C (10% Pd)

100 ml Tetrahydrofuran Verbr. $H_2$= 290 ml

Ausbeute: 1,7 g = 92,9% d.Th., weißes Pulver

Schmelzpunkt: 154-155°C

Elementaranalyse: $C_{17}H_{19}NO_3$ MG : 285,35

Ber.: C 71,58 H 6,67 N 4,91

Gef.: C 71,58 H 6,60 N 4,65

IR-Spektrum (KBr):

3600-3150 s/br (O-H), 3020 m (C-H), 2960 m (C-H), 2920 m (C-H), 1620 vs/sh (C=O), 1590 s (C=C), 1510 s/sh (C=C), 1450 m,

1430 s/sh, 1380 m/sh, 1320 s/sh, 1290 m, 1190 vs/sh, 1110 w, 1080 w, 1040 w, 1030 w, 1010 m, 1000 m, 970 w, 930 w, 910 w, 870 s, 830 m/sh, 800 w, 770 m, 740 w, 730 m, 710 m, 660 m.

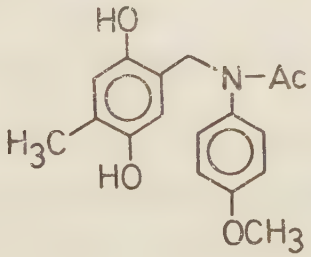
Massenspektrum: (120°C, $10^{-6}$ Torr)

m/z (rel. Int.): 285(2,$M^+$), 243(2), 242(2), 235(3), 150(19), 149(13), 137(19), 107(100), 91(17), 77(9), 65(9), 43(20).

$^1$H-NMR-Spektrum (Pyridin-$d_5$): (80 MHz)

| δ/ppm | | | | |
|---|---|---|---|---|
| : | 1,85 | (s) | 3H | $\underline{CH_3}$-CO-N- |
| | 2,18 | (s) | 3H | Ar-$\underline{CH_3}$ |
| | 2,42 | (s) | 3H | -N-Ph-$\underline{CH_3}$(p) |
| | 5,05 | (s) | 2H | Ar-$\underline{CH_2}$-N-Ac |
| | 7,01 | (mc) | 6H | Aryl-$\underline{H}^{3/6}$ und -N-$\underline{Ph}$-$CH_3$(p) |
| | 9,50 | (br) | 2H | -$\underline{OH}$ (2x) (austauschbar) |

N-Acetyl-N-(4-methyloxyphenyl)-(2,5-dihydroxy-4-methyl-phenyl)-methylamin (99c)




Vorschrift: AAV 5

3,0 g (0,0062 mol) Amin 70c

0,5 g Pd/C (10% Pd)

200 ml Tetrahydrofuran

Ausbeute: 1,6 g = 85,2% d.Th., weiße Kristalle

Schmelzpunkt: 134-135°C

Elementaranalyse: $C_{17}H_{19}NO_4$ MG : 301,34

Ber.: C 67,78 H 6,31 N 4,65

Gef.: C 67,73 H 6,28 N 4,59

IR-Spektrum (KBr):

3500-3150 s/br (O-H), 3020 m (C-H), 2960 m/sh (C-H), 2820 m (C-H), 1630 vs/sh (C=O), 1610 s (C=C), 1510 vs/sh (C=C), 1460 s/sh, 1430 s/sh, 1370 m/sh, 1320 s, 1300 s, 1250 s, 1180 s/sh, 1110 m, 1080 m, 1040 m, 1020 m, 1000 m, 980 w, 910 w, 880 m, 840 s, 800 m, 760 m, 740 m, 730 m, 710 m, 660 m.

Massenspektrum : (130°C, $10^{-6}$ Torr)

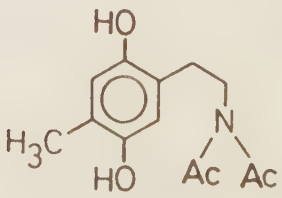
m/z (rel. Int.): 301(5,$M^+$), 269(2), 252(3), 165(42), 137(19), 123(100), 108(39), 91(7), 77(5), 65(5), 43(32).

$^1$H-NMR-Spektrum (Pyridin-$d_5$): (80 MHz)

| δ/ppm | | | | |
|---|---|---|---|---|
| : | 1,86 | (s) | 3H | $\underline{CH_3}$-CO-N- |
| | 2,44 | (s) | 3H | Ar-$\underline{CH_3}$ |
| | 3,63 | (s) | 3H | -N-Ph-O-$\underline{CH_3}$(p) |
| | 5,02 | (s) | 2H | Ar-$\underline{CH_2}$-N-Ac |
| | 6,90 | (mc) | 6H | Aryl-$\underline{H}^{3/6}$ und -N-$\underline{Ph}$-O-$CH_3$(p) |
| | 9,50 | (br) | 2H | -$\underline{OH}$ (2x) (austauschbar) |

N,N-Diacetyl-2-(2,5-dihydroxy-4-methyl-phenyl)-ethylamin

( 100 )



Vorschrift: AAV 5

4,1 g (0,0095 mol) Amin 53

0,5 g Pd/C (10% Pd)

300 ml Tetrahydrofuran Verbr. $H_2$: 430 ml

Ausbeute: 2,2 g = 93,3% d.Th., weißes Pulver

Schmelzpunkt: 161-162°C

Elementaranalyse: $C_{13}H_{17}NO_4$ MG : 251,28

Ber.: C 62,15 H 6,77 N 5,58

Gef.: C 62,09 H 6,88 N 5,29

IR-Spektrum (KBr):

3550-3450 m/br (O-H), 3400-3200 m/br (O-H), 3020 w (C-H), 2980 w (C-H), 2940 w (C-H), 1690 s/sh (C=O), 1600 w (C=C), 1530 m (C=C), 1460 m/sh, 1420 s/sh, 1380 s/sh, 1340 s/sh, 1290 w, 1250 s/sh, 1200 s/sh, 1180 s, 1150 m, 1040 w, 1010 m, 970 m, 870 m, 850 w, 830 w, 750 w/sh, 700 w, 640 w.

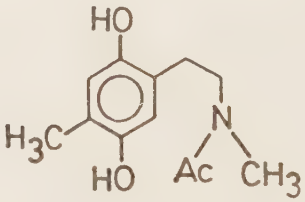
Massenspektrum: (110°C, $10^{-6}$ Torr)

m/z (rel. Int.): 251(8,$M^+$), 209(18), 192(2), 150(100), 137(27), 72(17), 43(73).

$^1$H-NMR-Spektrum (Pyridin-$d_5$): (60 MHz)

| δ/ppm | | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 2,31 | (s) | 3H | Ar-$\underline{CH}_3$ |
| | 2,41 | (s) | 6H | $\underline{CH}_3$-CO-N- (2x) |
| | 3,09 | (mc) | 2H | Ar-$\underline{CH}_2$-$CH_2$- |
| | 4,10 | (mc) | 2H | Ar-$CH_2$-$\underline{CH}_2$-N-Ac |
| | 7,05 | (s) | 2H | Aryl-$\underline{H}^{3/6}$ |
| | 7,90 | (br) | 2H | -$\underline{OH}$ (2x) (austauschbar) |

N-Acetyl-N-methyl-2-(2,5-dihydroxy-4-methyl-phenyl)-ethyl-amin (101a)




Vorschrift: AAV 5

4,1 g (0,0102 mol) Amin 58a

0,5 g Pd/C (10% Pd)

200 ml Tetrahydrofuran Verbr. $H_2$: 460 ml

Ausbeute: 2,1 g = 92,5% d.Th., weißes Pulver

Schmelzpunkt: 186-187°C

Elementaranalyse: $C_{12}H_{17}NO_3$ MG : 223,27

Ber.: C 64,57 H 7,62 N 6,28

Gef.: C 64,78 H 7,66 N 5,99

IR-Spektrum (KBr):

3500-3300 s/br (O-H), 3300-3050 s/br (O-H), 3020 m (C-H), 2980 w (C-H), 2940 m (C-H), 1640 s/sh (C=O), 1600 w (C=C), 1500 s/sh (C=C), 1460 s/sh, 1440 s/sh, 1400 s, 1360 m/sh, 1330 m/sh, 1260 m, 1210 s, 1190 s, 1160 s, 1120 w, 1090 w, 1030 m, 1010 m, 1000 m, 970 w, 880 m, 860 m, 850 m, 790 w, 750 m, 720 m, 700 m, 650 w.

Massenspektrum: (170°C, $10^{-6}$ Torr)

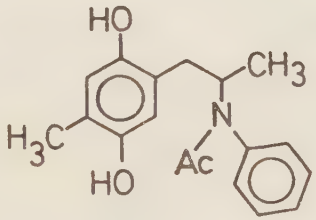
m/z (rel. Int.): 223(21,$M^+$), 150(56), 137(8), 43(100).

$^1$H-NMR-Spektrum (Pyridin-$d_5$): (80 MHz)

δ/ppm : 1,96 und 2,07 (je s) 3H $CH_3$-CO-N- (2 Rotamere, Verh. 3:2)

| δ/ppm : | | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 2,44 | (s) | 3H | Ar-$\underline{CH_3}$ |
| | 2,79 und 2,99 | (je s) | 3H | $\underline{CH_3}$-N- (2 Rotamere, Verh. 3:2) |
| | 3,08 | (mc) | 2H | Ar-$\underline{CH_2}$-$CH_2$- |
| | 3,64 | (mc) | 2H | Ar-$CH_2$-$\underline{CH_2}$-N- |
| | 7,04 | (s) | 1H | Aryl-$\underline{H}^3$ |
| | 7,09 | (s) | 1H | Aryl-$\underline{H}^6$ |
| | 10,55 | (mc) | 2H | -$\underline{OH}$ (2x) (austauschbar) |

N-Acetyl-N-phenyl-2-(2,5-dihydroxy-4-methyl-phenyl)-1-methyl-ethylamin (102a )




Vorschrift: AAV 5

4,2 g (0,009 mol) Amin 63a

1,0 g Pd/C (10% Pd)

200 ml Tetrahydrofuran

Ausbeute: 1,7 g = 64,8% d.Th. , weiße Kristalle

Schmelzpunkt: > 240° C Zers.

Elementaranalyse: $C_{18}H_{21}NO_3$ MG : 299,37

Ber.: C 72,24 H 7,02 N 4,68

Gef.: C 71,95 H 6,73 N 4,45

IR-Spektrum (KBr):

3500-3300 m/br (O-H), 3080 w (C-H), 2990 m (C-H), 2970 m (C-H), 1620 s (C=O), 1590 s (C=C), 1510 m/sh (C=C), 1490 m, 1450 m, 1400 s/sh, 1380 m/sh, 1330 m/sh, 1250 w/sh, 1200 s, 1080 w, 1000 w, 890 m, 870 w, 830 w, 780 m, 710 m.

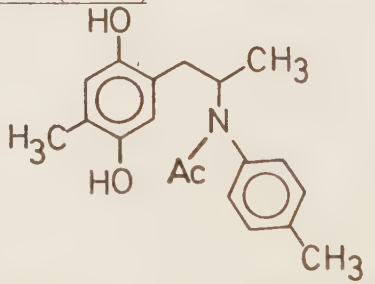
Massenspektrum: (170°C, $10^{-6}$ Torr)

m/z (rel. Int.): 299(5,$M^+$), 257(5), 164(54), 120(100), 43(19).

$^1$H-NMR-Spektrum (Pyridin-$d_5$): (80 MHz)

| δ/ppm | | | | |
|---|---|---|---|---|
| : | 1,19 | (d) | 3H | $CH_3$-CH- J= 6,9 Hz |
| | 1,76 | (s) | 3H | $CH_3$-CO-N- |
| | 2,46 | (s) | 3H | Ar-$CH_3$ |
| | 3,40 | (mc) | 2H | Ar-$CH_2$-CH- |
| | 5,25 | (mc) | 1H | Ar-$CH_2$-CH-N-Ac |
| | 5,75 | (br) | 2H | -OH (austauschbar) |
| | 7,40 | (mc) | 7H | Aryl-H$^{3/6}$ und -N-Ph |

N-Acetyl-N-(4-methylphenyl)-2-(2,5-dihydroxy-4-methyl-phenyl)-1-methyl-ethylamin ( 102b )




Vorschrift: Methode a): 1,0 g (0,004 mol) Hydrochinon 79b werden bei Raumtemperatur 5 Stunden in 20 ml Acetanhydrid gerührt,der ausfallende Niederschlag abfiltriert und mit Ether gewaschen.

Methode b): AAV 5

2,8 g (0,0057 mol) Amin 63b in 200 ml Tetrahydrofuran

0,5 g Pd/C (10% Pd) (Verbr. $H_2$: 255 ml)

Ausbeute: Methode a): 0,8 g = 63,9% d.Th., weißes Pulver

Methode b): 1,6 g = 89,7% d.Th.

Schmelzpunkt: 229-230°C

Elementaranalyse: $C_{19}H_{23}NO_3$ MG : 313,40

Ber.: C 72,81 H 7,35 N 4,47

Gef.: C 72,58 H 7,24 N 4,17

IR-Spektrum (KBr):

3500-3100 m/br (O-H), 3020 m (C-H), 2980 m (C-H), 2920 m (C-H), 1620 s (C=O), 1600 s (C=C), 1510 s/sh (C=C), 1450 m/sh, 1410 m/sh, 1370 m, 1340 m/sh, 1290 w, 1250 w/sh, 1200 m/sh, 1020 w, 890 w, 830 m,800 m, 770 w, 730 s, 700 w, 650 m.

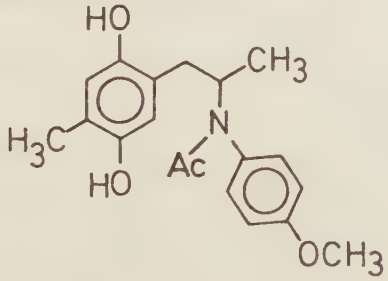
Massenspektrum: (170°C, $10^{-6}$ Torr)

m/z (rel. Int.): 313(5,$M^+$), 271(5), 254(10), 176(24), 164(47), 134(100), 91(41), 77(8), 65(11), 43(15).

$^1$H-NMR-Spektrum (Pyridin-$d_5$): (80 MHz)

| δ/ppm : | | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 1,21 | (d) | 3H | $\underline{CH_3}$-CH- J= 7 Hz |
| | 1,79 | (s) | 3H | $\underline{CH_3}$-CO-N- |
| | 2,21 | (s) | 3H | Ar-$\underline{CH_3}$ |
| | 2,46 | (s) | 3H | -N-Ph-$\underline{CH_3}$(p) |
| | 3,16 | (dd) | 2H | Ar-$\underline{CH_2}$-CH- (AB-X-System) |
| | 5,25 | (mc) | 1H | Ar-$CH_2$-$\underline{CH}$-N-Ac |
| | 5,60 | (br) | 2H | -$\underline{OH}$ (2x) (austauschbar) |
| | 7,20 | (mc) | 6H | Aryl-$\underline{H}^{3/6}$ und |
| | | | | -N-$\underline{Ph}$-$CH_3$ (4x) |

N-Acetyl-N-(4-methyloxyphenyl)-2-(2,5-dihydroxy-4-methyl-phenyl)-1-methyl-ethylamin (102c)




Vorschrift: Methode a): AAV 5

4,1 g (0,0081 mol) Amin 63c

0,5 g Pd/C (10% Pd)

200 ml Tetrahydrofuran  Verbr. $H_2$ : 360 ml

Methode b):

1,0 g (0,0035 mol) Hydrochinon 79c werden mit 20 ml Acetanhydrid versetzt und 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der ausfallende Niederschlag wird abgefrittet und mit Ether nachgewaschen.

Ausbeute: Methode a): 2,50 g = 96,2% d.Th., weißes Pulver

Methode b): 0,95 g = 82,5% d.Th.

Schmelzpunkt: 223-224°C

Elementaranalyse: $C_{19}H_{23}NO_4$  MG : 329,40

Ber.: C 69,30  H 6,99  N 4,26

Gef.: C 69,59  H 7,10  N 4,25

IR-Spektrum (KBr):

3550-3100 m/br (O-H), 3020 w (C-H), 2980 m (C-H), 2920 m (C-H), 2860 w (C-H), 1620 s/sh (C=O), 1600 w (C=C), 1510 s/sh (C=C), 1460 s/sh, 1430 s/sh, 1400 s/sh, 1380 s, 1340 s/sh, 1300 s, 1250 s, 1200 s/sh, 1180 m, 1100 m, 1040 s, 1000 m, 960 m, 910 w, 890 m, 840 s/sh, 800 w, 730 w, 720 w, 680 w, 650 w.

Massenspektrum: (200°C, $10^{-6}$ Torr)

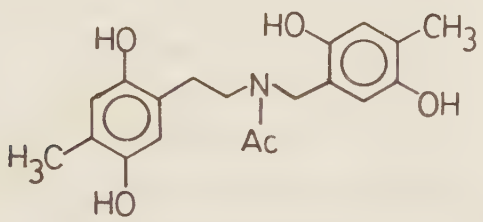
m/z (rel. Int.): 329(2,$M^+$), 287(1), 192(11), 163(17), 150(71), 123(12), 91(6), 77(3), 65(2), 43(11).

$^1$H-NMR-Spektrum (Pyridin-$d_5$): (80 MHz)

| δ/ppm | | | | |
|---|---|---|---|---|
| : | 1,23 | (d) | 3H | $\underline{CH_3}$-CH- J= 7 Hz |
| | 1,80 | (s) | 3H | $\underline{CH_3}$-CO-N- |
| | 2,48 | (s) | 3H | Ar-$\underline{CH_3}$ |
| | 3,16 | (mc) | 2H | Ar-$\underline{CH_2}$-CH- |
| | 3,67 | (s) | 3H | -N-Ph-O-$\underline{CH_3}$(p) |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| δ/ppm | : 5,30 | (mc) | 1H | Ar-$CH_2$-CH-N-Ac |
| | 6,97 | (mc) | 6H | Aryl-H$^{3/6}$ und |
| | | | | -N-Ph-O-$CH_3$(p) |
| | 10,26 | (br) | 1H | -OH (austauschbar) |
| | 10,57 | (br) | 1H | -OH (austauschbar) |

N-Acetyl-N-[(2,5-dihydroxy-4-methyl-phenyl)-methyl]-2-(2,5-dihydroxy-4-methyl-phenyl)-ethylamin (103a)




Vorschrift: AAV 5

4,0 g (0,057 mol) Amin 66a

1,0 g Pd/C (10% Pd)

200 ml Tetrahydrofuran Verbr. $H_2$: 510 ml

Ausbeute: 1,6 g = 81,7% d.Th., weißes Pulver

Schmelzpunkt: 201-202°C

Elementaranalyse: $C_{19}H_{23}NO_5$ MG : 345,40

Ber.: C 66,07 H 6,71 N 4,06

Gef.: C 66,45 H 6,75 N 3,60

IR-Spektrum (KBr):

3600-3000 s/br (O-H, C-H), 2920 m/sh (C-H), 1600 s/sh (C=C, C=O), 1510 m/sh (C=C), 1460 m, 1420 s, 1380 m, 1310 m, 1240 m, 1220 m, 1200 s, 1140 m, 1080 m, 1010 m, 990 m, 930 m, 880 m, 850 m sh, 760 m, 730 m, 700 m.

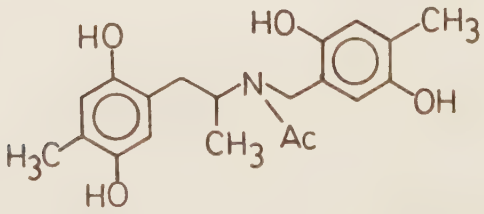
Massenspektrum: (170°C, $10^{-6}$ Torr)

m/z (rel. Int.): 345(6,$M^+$), 303(1), 208(32), 150(76), 137(100), 91(14), 77(9), 65(5), 43(23).

$^1$H-NMR-Spektrum (Pyridin-$d_5$): (80 MHz)

| δ/ppm | | | | |
|---|---|---|---|---|
| : | 2,09 | (s) | 3H | $\underline{CH_3}$-CO-N- |
| | 2,45 | (s) | 6H | Ar-$\underline{CH_3}$ (2x) |
| | 3,23 | (mc) | 2H | Ar-$\underline{CH_2}$-$CH_2$-N- |
| | 3,82 | (mc) | 2H | Ar-$CH_2$-$\underline{CH_2}$-N- |
| | 4,88 | (mc) | 2H | Ar-$\underline{CH_2}$-N- (Rotamere) |
| | 7,08 | (s) | 3H | Aryl-$\underline{H}^{3/3'/6}$ |
| | 7,27 | (s) | 1H | Aryl-$\underline{H}^{6'}$ |
| | 9,50 | (br) | 4H | -$\underline{OH}$ (4x) (austauschbar) |

N-Acetyl-N-[(2,5-dihydroxy-4-methyl-phenyl)-methyl]-2-(2,5-dihydroxy-4-methyl-phenyl)-1-methyl-ethylamin (103b)




Vorschrift: AAV 5

4,0 g (0,006 mol) Amin 66b

0,5 g Pd/C (10% Pd)

200 ml Tetrahydrofuran

Ausbeute: 1,80 g = 90,3% d.Th., weißes Pulver

Schmelzpunkt: 80°C (Zers.)

Elementaranalyse: $C_{20}H_{25}NO_5$ MG : 359,42

Ber.: C 66,84 H 7,01 N 3,90

Gef.: C 66,16 H 7,09 N 4,16

IR-Spektrum (KBr):

3600-3000 s/br (O-H,N-H,C-H), 2920 m/sh (C-H), 1620 m/sh (C=C, C=O), 1510 m (C=C), 1460 s, 1420 s, 1370 m, 1200 s/sh, 1000 m, 880 m, 830 m, 760 m, 700 m.

Massenspektrum: (250°C, $10^{-6}$ Torr)

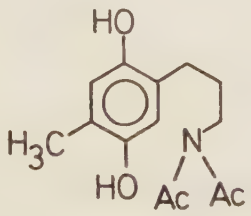
m/z (rel. Int.): 359(1,$M^+$), 317(1), 222(9), 195(7), 179(19), 164(51), 157(100), 91(20), 77(21), 65(13), 44(92), 43(85).

$^1$H-NMR-Spektrum (Pyridin-$d_5$): (80 MHz)

| δ/ppm : | | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 1,27 | (d) | 3H | $\underline{CH_3}$-CH- J= 6,8 Hz |
| | 2,09 | (mc) | 3H | $\underline{CH_3}$-CO-N- (Rotamere) |
| | 2,43 | (s) | 6H | Ar-$\underline{CH_3}$ (2x) |
| | 3,08 | (mc) | 2H | Ar-$\underline{CH_2}$-CH-N- |
| | 4,50 | (mc) | 3H | Ar-$\underline{CH_2}$-N- und Ar-$CH_2$-$\underline{CH}$-N-Ac |
| | 7,15 | (mc) | 4H | Aryl-$\underline{H}^{3/3'/6/6'}$ |
| | 10,50 | (br) | 4H | -$\underline{OH}$ (4x) (austauschbar) |

N,N-Diacetyl-3-(2,5-dihydroxy-4-methyl-phenyl)-propylamin

( 104a )




Vorschrift: AAV 5

3,8 g (0,0085 mol) Amin 35a

0,5 g Pd/C (10% Pd)

200 ml Tetrahydrofuran Verbr. $H_2$: 390 ml

Ausbeute: 1,8 g = 79,9% d.Th., weiße Kristalle

Schmelzpunkt: 129-130°C

Elementaranalyse: $C_{14}H_{19}NO_4$ MG : 265,31

Ber.: C 63,40 H 7,17 N 5,28

Gef.: C 63,19 H 7,05 N 5,05

IR-Spektrum (KBr):

3600-3150 vs/br (O-H), 3020 m (C-H), 2980 m (C-H), 2940 m (C-H), 2880 m/sh (C-H), 1710 vs/sh (C=O), 1680 vs/sh (C=O), 1610 w (C=C), 1510 m (C=C), 1470 s, 1420 vs/sh, 1380 vs/sh, 1340 s, 1300 m, 1290 s, 1280 s, 1260 vs, 1200 vs, 1180 vs, 1150 s, 1130 m, 1090 m, 1050 m, 1020 s, 980 s, 940 w, 880 s, 860 m/sh, 830 m, 760 w, 740 w, 730 w, 690 s, 640 s, 630 m/sh.

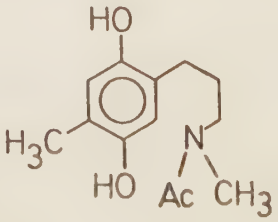
Massenspektrum: (120°C, $10^{-6}$ Torr)

m/z (rel. Int.): 265(5,$M^+$), 223(30), 205(9), 163(100), 43(69).

$^1$H-NMR-Spektrum (Pyridin-$d_5$): (80 MHz)

| δ/ppm | | | | |
|---|---|---|---|---|
| : | 2,11 | (mc) | 2H | Ar-$CH_2$-$\underline{CH_2}$-$CH_2$- |
| | 2,36 | (s) | 6H | $\underline{CH_3}$-CO-N- (2x) |
| | 2,45 | (s) | 3H | Ar-$\underline{CH_3}$ |
| | 2,90 | (mc) | 2H | Ar-$\underline{CH_2}$-$CH_2$- |
| | 3,83 | (mc) | 2H | Ar-$CH_2$-$CH_2$-$\underline{CH_2}$-N-Ac |
| | 7,11 | (s) | 2H | Aryl-$\underline{H}^{3/6}$ |
| | 10,51 | (br) | 2H | -$\underline{OH}$ (2x) |

N-Acetyl-N-methyl-3-(2,5-dihydroxy-4-methyl-phenyl)-propyl-amin ( 104b )



Vorschrift: AAV 5

5,0 g (0,013 mol) Amin 41

0,5 g Pd/C (10% Pd)

200 ml Tetrahydrofuran

Ausbeute: 2,7 g = 91,2% d.Th., weißes Pulver

Schmelzpunkt: 188-189°C

Elementaranalyse: $C_{13}H_{19}NO_3$ MG : 237,30

Ber.: C 65,82 H 8,02 N 5,91

Gef.: C 66,04 H 7,94 N 5,65

IR-Spektrum (KBr):

3300-3150 (O-H), 2950 s (C-H), 2930 m (C-H), 1600 s (C=O,C=C), 1510 s (C=C), 1470 s, 1420 s, 1370 m, 1360 m, 1320 s, 1300 m, 1250 m, 1230 s, 1210 s, 1160 s, 1030 m, 1000 w, 970 w, 880 s, 860 w, 780 m, 750 w, 700 m.

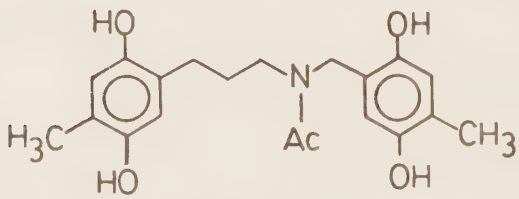
Massenspektrum: (130°C, $10^{-6}$ Torr)

m/z (rel. Int.): 237(12,$M^+$), 219(5), 164(40), 87(23), 43(100).

$^1$H-NMR-Spektrum (Pyridin-$d_5$): (80 MHz)

| δ/ppm | | | | |
|---|---|---|---|---|
| : | 1,97 u. 2,02 | (je s) | 3H | $\underline{CH_3}$-CO-N- (2 Rotamere) |
| | 2,05 | (mc) | 2H | Ar-$CH_2$-$\underline{CH_2}$-$CH_2$- |
| | 2,45 | (s) | 3H | Ar-$\underline{CH_3}$ |
| | 2,72 u. 2,89 | (je s) | 3H | -N-$\underline{CH_3}$ (2 Rotamere) |
| | 2,95 | (mc) | 2H | Ar-$\underline{CH_2}$-$CH_2$- |
| | 3,85 | (mc) | 2H | Ar-$CH_2$-$CH_2$-$\underline{CH_2}$-N-Ac |
| | 7,11 | (s) | 2H | Aryl-$\underline{H}^{3/6}$ |
| | 7,50 | (br) | 2H | -$\underline{OH}$ (2x)(austauschbar) |

N-Acetyl-N-[(2,5-dihydroxy-4-methyl-phenyl)-methyl]-3-(2,5-dihydroxy-4-methyl-phenyl)-propylamin (105)




Vorschrift: AAV 5

4,8 g (0,068 mol) Amin 50

1,5 g Pd/C (10% Pd)

200 ml Tetrahydrofuran Verbr. $H_2$: 610 ml

Ausbeute: 1,8 g = 73,7% d.Th., weißes Pulver

Schmelzpunkt: 79-80°C (Zers.)

Elementaranalyse: $C_{20}H_{25}NO_5$ MG : 359,42

Ber.: C 66,84 H 7,01 N 3,90

Gef.: C 66,57 H 7,15 N 3,82

IR-Spektrum (KBr):

3600-3000 s/br (O-H, C-H), 2960 m (C-H), 2920 m (C-H), 1630 s/sh (C=O, C=C), 1510 m/sh (C=C), 1450 m, 1420 s, 1370 m, 1180 vs/sh, 1090 m, 1040 m, 1000 m, 920 m, 870 m, 830 w, 700 w.

Massenspektrum: (210°C, $10^{-6}$ Torr)

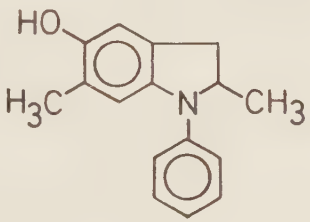
m/z (rel. Int.): 359(2,$M^+$), 317(1), 223(49), 205(13), 179(23), 164(69), 163(35), 137(100), 108(13), 91(9), 77(15), 65(5), 43(34).

$^1$H-NMR-Spektrum (Pyridin-$d_5$): (80 MHz)

| δ/ppm | | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 1,97 | (mc) | 2H | Ar-$CH_2$-$CH_2$-$CH_2$-N- |
| | 2,01 | (s) | 3H | $CH_3$-CO-N- |

| | | | |
|---|---|---|---|
| 2,36 | (s) | 3H | Ar-$\underline{CH}_3$ |
| 2,46 | (s) | 3H | Ar-$\underline{CH}_3$ |
| 2,80 | (mc) | 2H | Ar-$\underline{CH}_2$-$CH_2$-$CH_2$-N- |
| 3,62 | (mc) | 2H | Ar-$CH_2$-$CH_2$-$\underline{CH}_2$-N- |
| 4,53 | (mc) | 2H | Ar-$\underline{CH}_2$-N- (Rotamere) |
| 7,00 | (mc) | 4H | Aryl-$\underline{H}^{3/3'/6/6'}$ |
| 10,50 | (br) | 4H | -$\underline{OH}$ (4x) (austauschbar) |

5-Hydroxy-2,6-dimethyl-1-phenylindolin (107a)




Vorschrift: AAV 10

1,0 g (0,0039 mol) Hydrochinon 79a

0,05 g (0,0002 mol) DDQ

30 ml Aceton

Ausbeute: 0,8 g = 85,5% d.Th., weißes luftempfindliches Pulver

Schmelzpunkt: 98-99°C

Elementaranalyse: $C_{16}H_{17}NO$ MG : 239,32

Ber.: C 80,33 H 7,11 N 5,86

Gef.: C 80,14 H 7,02 N 5,60

IR-Spektrum (KBr):

3600-3100 m/br (O-H), 3020 m/sh (C-H), 2960 m/sh (C-H), 2920 m/sh (C-H), 2860 m/sh (C-H), 1600 s (C=C), 1500 s (C=C), 1460 s, 1430 s, 1370 s, 1340 m, 1310 m, 1290 m, 1260 m/sh, 1230 m, 1200 s, 1190 s, 1180 s, 1120 m, 1080 w, 1040 w, 1000 w, 900 m, 860 m, 830 m, 750 s, 700 m, 690 m.

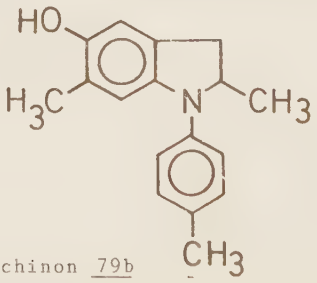
Massenspektrum: (100°C, $10^{-6}$ Torr)

m/z (rel. Int.): 239(53,$M^+$), 224(100), 209(19), 119(12), 110(18), 91(13), 77(25), 65(8).

$^1$H-NMR-Spektrum (Pyridin-$d_5$): (80 MHz)

| δ/ppm | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 1,23 | (d) | 3H | $\underline{CH_3}$-CH- | J= 7,8 Hz |
| 2,45 | (s) | 3H | Ar-$\underline{CH_3}$ | |
| 2,70 | (mc) | 2H | Ar-$\underline{CH_2}$-CH- | |
| 4,18 | (mc) | 1H | Ar-$CH_2$-$\underline{CH}(CH_3)$-N- | |
| 7,10 | (mc) | 8H | Aryl-$\underline{H}^{4/7}$ und -N-$\underline{Ph}$ und -$\underline{OH}$ (2x) (austauschbar) | |

5-Hydroxy-2,6-dimethyl-1-(4-methylphenyl)-indolin (107b)




Vorschrift: AAV 10

1,0 g (0,0037 mol) Hydrochinon 79b

0,05 g (0,0002 mol) DDQ

30 ml Aceton

Ausbeute: 0,7 g = 74,8% d.Th., weißes luftempfindliches Pulver

Schmelzpunkt: 107-108°C

Elementaranalyse: $C_{17}H_{19}NO$ MG : 253,35

Ber.: C 80,63 H 7,51 N 5,53

Gef.: C 80,44 H 7,69 N 5,37

IR-Spektrum (KBr):

3500-3200 m/br (O-H), 3020 m (C-H), 2960 m (C-H), 2920 m (C-H),, 1610 m/sh (C=C), 1510 s/sh (C=C), 1450 s/sh, 1370 m, 1350 m, 1290 m, 1250 m, 1230 m, 1200 m, 1180 m/sh, 1160 m, 1100 m, 1050 m, 990 w, 900 m, 860 m, 810 m, 800 m, 750 m, 710 w.

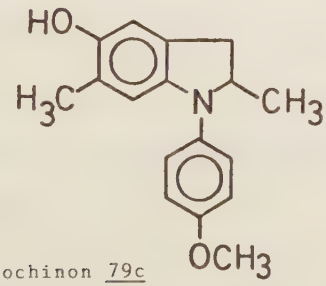
Massenspektrum: (100°C, $10^{-6}$ Torr)

m/z (rel. Int.): 253(55,$M^+$), 238(100), 223(24), 167(13), 147(37), 110(63), 91(23), 77(17), 65(15).

$^1$H-NMR-Spektrum (Pyridin-$d_5$): (80 MHz)

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| δ/ppm : | 1,24 | (d) | 3H | $\underline{CH_3}$-CH- J= 6,2 Hz |
| | 2,27 | (s) | 3H | Ar-$\underline{CH_3}$ |
| | 2,45 | (s) | 3H | -N-Ph-$\underline{CH_3}$(p) |
| | 2,60 | (d) | 1H | Ar-$\underline{CH}$(H)-CH- (AB-X-Syst., J= 8,5 Hz) |
| δ/ppm : | 3,13 | (dd) | 1H | Ar-$\underline{CH}$(H)-CH- (AB-X-Syst., J= 8,5 Hz) |
| | 4,20 | (mc) | 1H | Ar-$CH_2$-$\underline{CH}$($CH_3$)-N- |
| | 6,94 | (s) | 1H | Aryl-$\underline{H}^4$ |
| | 7,08 | (s) | 1H | Aryl-$\underline{H}^7$ |
| | 7,25 | (s) | 4H | -N-$\underline{Ph}$-$CH_3$(p) |
| | 10,53 | (br) | 1H | -$\underline{OH}$ (austauschbar) |

5-Hydroxy-2,6-dimethyl-1-(4-methyloxyphenyl)-indolin (107c)




Vorschrift: AAV 10

0,9 g (0,003 mol) Hydrochinon 79c

0,05 g (0,0002 mol) DDQ

30 ml Aceton

Ausbeute: 0,5 g = 62,0% d.Th., weißes luftempfindliches Pulver

Schmelzpunkt: 118-119°C

Elementaranalyse: $C_{17}H_{19}NO_2$ MG : 269,35

Ber.: C 75,84 H 7,06 N 5,21

Gef.: C 76,04 H 7,21 N 5,14

IR-Spektrum (KBr):

3500-3200 s/br (O-H), 3020 w/sh (C-H), 2960 m/sh (C-H), 2900 m/sh (C-H), 2840 m (C-H), 1610 w/sh (C=C), 1580 w (C=C), 1510 vs (C=C), 1440 s/sh, 1370 s, 1350 m, 1280 m/sh, 1250 m, 1220 s, 1200 m, 1180 s, 1160 s/sh, 1110 m, 1050 m, 1030 s, 1010 w, 950 w, 900 m/sh, 860 s, 830 s, 800 m, 750 m, 720 w.

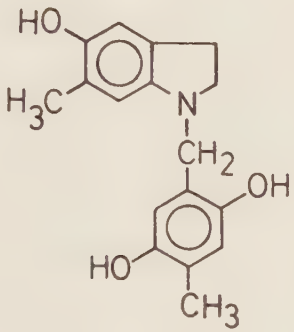
Massenspektrum: (80°C, $10^{-6}$ Torr)

m/z (rel. Int.): 269(51,$M^+$), 254(100), 239(20), 224(14), 210(11), 196(9), 146(44), 134(35), 123(12), 91(29), 77(12), 65(15).

$^1$H-NMR-Spektrum (Pyridin-$d_5$): (80 MHz)

| δ/ppm : | | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 1,23 | (d) | 3H | $\underline{CH_3}$-CH- J= 6,5 Hz |
| | 2,44 | (s) | 3H | Ar-$\underline{CH_3}$ |
| | 2,74 | (dd) | 1H | Ar-$\underline{CH}$(H)-CH- (AB-X-Syst., J= 6,3 Hz) |
| | 2,95 | (dd) | 1H | Ar-$\underline{CH}$(H)-CH- (AB-X-Syst., J= 6,3 Hz) |
| | 3,73 | (s) | 3H | -N-Ph-O-$\underline{CH_3}$(p) |
| | 4,08 | (mc) | 1H | Ar-$CH_2$-$\underline{CH}$-($CH_3$)-N- |
| | 6,74 | (s) | 1H | Aryl-$\underline{H}^4$ |
| | 7,12 | (mc) | 6H | Aryl-$\underline{H}^7$ und -N-$\underline{Ph}$-O-$CH_3$(p). -$\underline{OH}$ (austauschbar) |

5-Hydroxy-1-[(2,5-dihydroxy-4-methyl-phenyl)-methyl]-6-methyl-indolin (108a)



Vorschrift: AAV 10

0,5 g (0,0017 mol) Hydrochinon 81a

0,05 g (0,0002 mol) DDQ

30 ml Aceton

Ausbeute: 0,25 g = 53,2% d.Th., weißes, luftempfindliches Pulver

Schmelzpunkt: 136-137°C

Elementaranalyse: $C_{17}H_{19}NO_3$ MG : 285,35

Ber.: C 71,58 H 6,67 N 4,91

Gef.: C 71,57 H 6,80 N 4,49

IR-Spektrum (KBr):

3600-3050 s/br (O-H), 3020 m (C-H), 2920 m/sh (C-H), 2840 m (C-H), 1610 w/sh (C=C), 1500 s/sh (C=C), 1460 s/sh, 1420 s/sh, 1380 m, 1190 vs/sh, 1080 w, 1050 w, 1000 m, 950 w, 870 m, 830 m, 810 m, 780 w, 750 w, 730 w, 700 m.

Massenspektrum: (160°C, $10^{-6}$ Torr)

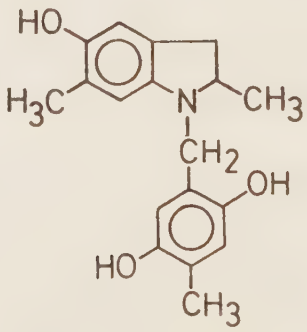
m/z (rel. Int.): 285(5,$M^+$), 268(2), 175(3), 149(100), 148(51), 137(11), 133(27), 120(5), 118(6), 91(9), 77(8), 65(4).

$^1$H-NMR-Spektrum (Pyridin-$d_5$): (80 MHz)

| δ/ppm | | | | |
|---|---|---|---|---|
| : | 2,39 | (s) | 3H | -N-Ar-$\underline{CH_3}$ |
| | 2,49 | (s) | 3H | Ar-$\underline{CH_3}$ |
| | 2,76 | (mc) | 2H | Ar-$\underline{CH_2}$-$CH_2$-N- |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| δ/ppm | : 3,30 | (mc) | 2H | Ar-$CH_2$-$\underline{CH_2}$-N- |
| | 4,51 | (s) | 2H | Ar-$\underline{CH_2}$-N- |
| | 6,72 | (s) | 1H | Aryl-$\underline{H}$ |
| | 7,03 | (s) | 1H | Aryl-$\underline{H}$ |
| | 7,15 | (s) | 1H | Aryl-$\underline{H}$ |
| | 7,35 | (s) | 1H | Aryl-$\underline{H}$ |
| | 10,50 | (br) | 3H | -$\underline{OH}$ (3x) (austauschbar) |

5-Hydroxy-1-[(2,5-dihydroxy-4-methyl-phenyl)-methyl]-2,6-dimethyl-indolin (108b)




Vorschrift: AAV 10

0,2 g (0,0006 mol) Hydrochinon 81b

0,005 g (0,000025 mol) DDQ

30 ml Aceton

Ausbeute: 0,1 g = 53,0% d.Th., weißes, luftempfinliches Pulver

Schmelzpunkt: 145-146°C

$C_{18}H_{21}NO_3$ MG : 299,37

IR-Spektrum (KBr):

3600-3100 s/br (O-H), 3020 m (C-H), 2960 m/sh (C-H), 1610 m/sh (C=C), 1510 s/sh (C=C), 1460 s/sh,1420 s, 1380 s, 1360 s/sh, 1200 vs/sh, 1100 m, 1040 w, 1000 w, 870 m, 830 m, 800 w, 760 m.

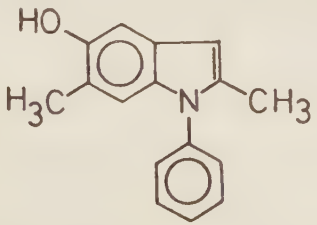
Massenspektrum: (160°C, $10^{-6}$ Torr)

m/z (rel. Int.): 299(2,$M^+$), 282(1), 163(67), 148(100), 133(32), 120(9), 91(11), 77(10), 65(5).

$^1$H-NMR-Spektrum (Pyridin-$d_5$): (80 MHz)

| δ/ppm | | | | |
|---|---|---|---|---|
| : | 1,25 | (d) | 3H | $\underline{CH_3}$-CH- J= 6,2 Hz |
| | 2,30 | (s) | 3H | N-Ar-$\underline{CH_3}$ |
| | 2,47 | (s) | 3H | Ar-$\underline{CH_3}$ |
| | 3,20 | (mc) | 3H | Ar-$\underline{CH_2}$-$\underline{CH}$-N- |
| | 4,58 | (s) | 2H | Ar-$\underline{CH_2}$-N- |
| | 7,02 | (s) | 1H | Aryl-$\underline{H}$ |
| | 7,15 | (s) | 1H | Aryl-$\underline{H}$ |
| | 7,30 | (s) | 2H | Aryl-$\underline{H}$ (2x) |
| | 10,50 | (br) | 3H | -$\underline{OH}$ (3x) (austauschbar) |

5-Hydroxy-2,6-dimethyl-1-phenyl-indol ( 112b )




Vorschrift: Methode a): 0,5 g (0,002 mol) 134a werden 1 Stunde auf 120° C trocken erhitzt. Der braune Rückstand wird mit Petrolether 140 extrahiert. Beim Abkühlen fällt ein beigefarbenes Pulver aus.

Methode b): 0,5 g (0,002 mol) 134a läßt man 2 Tage im offenen Gefäß stehen. Zurück bleibt ein schwarzer Feststoff. Auf-

arbeitung analog a).

Methode c): analog 112c mit $Ag_2O$

Ausbeute: Methode a): 0,3 g = 64,6% d.Th.

Methode b): 0,4 g = 86,1% d.Th.

Methode c): 0,5 g = 49,8% d.Th.

Schmelzpunkt: 114-116°C

Elementaranalyse: $C_{16}H_{15}NO$ MG : 237,30

Ber.: C 80,99 H 6,37 N 5,90

Gef.: C 80,60 H 6,12 N 5,75

IR-Spektrum (KBr):

3600-3100 m/br (O-H), 3020 w/sh (C-H), 2920 m/sh (C-H), 2840 w (C-H), 1600 s (C=C), 1500 vs (C=C), 1460 s, 1440 m, 1380 m, 1340 m, 1250 m, 1180 m/sh, 1090 m, 1070 m, 1030 m, 1010 m, 860 m, 750 m/sh, 700 s.

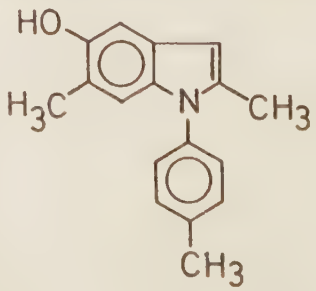
Massenspektrum: (100°C, $10^{-6}$ Torr)

m/z (rel. Int.): 237(6,$M^+$), 193(8), 110(100), 91(10), 77(12).

$^1$H-NMR-Spektrum (Pyridin-$d_5$): (80 MHz)

| δ/ppm : | | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 2,24 | (s) | 3H | Ar-$\underline{CH_3}$ |
| | 2,59 | (s) | 3H | Ar-CH=C-$\underline{CH_3}$ |
| | 6,44 | (s) | 1H | Ar-$\underline{CH}$=C- |
| | 7,20 | (mc) | 6H | Aryl-$\underline{H}^4$ |
| | | | | Aryl-$\underline{H}^7$ und -NH-$\underline{Ph}$ |
| | 9,50 | (br) | 1H | -$\underline{OH}$ (austauschbar) |

5-Hydroxy-2,6,dimethyl-1-(4-methylphenyl)-indol (112c )



Vorschrift:

1,0 g (0,004 mol) Indolin 107b und 2,0 g (0,0084 mol) $Ag_2O$ werden in 100 ml Aceton 3 Stunden gerührt. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und der braune Rückstand mit Petrolether 140 extrahiert. Beim Abkühlen fällt ein beigefarbenes Pulver aus.

Ausbeute: 0,5 g = 50,4% d.Th.

Schmelzpunkt: 78-80°C

Elementaranalyse: $C_{17}H_{17}NO$ MG : 251,33

Ber.: C 81,24 H 6,82 N 5,57

Gef.: C 81,05 H 6,61 N 5,32

IR-Spektrum (KBr):

3600-3100 m/br (O-H), 3020 w (C-H), 2920 m/sh (C-H), 2840 w (C-H), 1610 w/sh (C=C), 1510 s/sh (C=C), 1470 s, 1440 m, 1390 m, 1340 m, 1260 m, 1180 s/sh, 1100 m/sh, 1010 m, 910 w, 860 m, 820 m, 750 w.

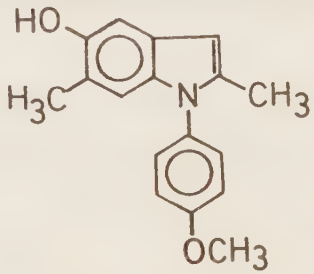
Massenspektrum: (80°C, $10^{-6}$ Torr)

m/z (rel. Int.): 251(100,$M^+$), 250(51), 236(8), 137(14), 126(37), 91(40), 77(28), 65(43).

$^1$H-NMR-Spektrum (Pyridin-$d_5$): (80 MHz)

| δ/ppm | | | | |
|---|---|---|---|---|
| : | 2,24 | (s) | 3H | Ar-$\underline{CH}_3$ |
| | 2,32 | (s) | 3H | -N-Ph-$\underline{CH}_3$ (p) |
| | 2,58 | (s) | 3H | Ar-CH=C-$\underline{CH}_3$ |
| | 6,44 | (s) | 1H | Ar-$\underline{CH}$=C- |
| | 7,20 | (mc) | 6H | Aryl-$\underline{H}^4$ und -N-$\underline{Ph}$-$CH_3$ (p) |
| | 9,50 | (br) | 1H | -$\underline{OH}$ (austauschbar) |

5-Hydroxy-2,6-dimethyl-1-(4-methyloxyphenyl)-indol ( 112c )




Vorschrift: AAV 12

1,0 g (0,0035 mol) Indolin 107c

1,0 g (0,0043 mol) $Ag_2O$

100 ml Ether

Ausbeute: 0,8 g = 84,9% d.Th., weißes Pulver

Schmelzpunkt: 140-141°C

Elementaranalyse: $C_{17}H_{19}NO_2$ MG : 269,35

Ber.: C 75,81 H 7,11 N 5,20

Gef.: C 75,21 H 7,27 N 5,11

IR-Spektrum (KBr):

3600-3200 vs/br (O-H), 3020 w (C-H), 3000 m (C-H), 2940 m (C-H), 2920 m (C-H), 2840 m (C-H), 1610 w/sh (C=C), 1570 m/sh (C=C), 1510 vs/sh (C=C), 1470 vs, 1440 s, 1380 m, 1340 m, 1290 s, 1250 s/sh, 1200 s, 1180 s, 1170 s, 1150 s, 1000m, 1030 s, 1010 s, 990 m, 910 m, 860 s, 830 vs, 800 m, 780 m, 750 m, 680 m.

Massenspektrum: (90°C, $10^{-6}$ Torr)

m/z (rel. Int.): 267(100,$M^+$), 252(25), 224(11), 134(41), 123(9), 91(9), 77(29), 65(12).

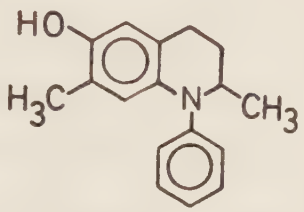
$^1$H-NMR-Spektrum (Pyridin-$d_5$): (80 MHz)

| δ/ppm | | | | |
|---|---|---|---|---|
| : | 2,24 | (s) | 3H | Ar-$\underline{CH}_3$ |
| | 2,61 | (s) | 3H | Ar-CH=C-$\underline{CH}_3$ |
| | 3,76 | (s) | 3H | -N-Ph-O-$\underline{CH}_3$ (p) |
| | 6,44 | (s) | 1H | Ar-$\underline{CH}$=C- |

δ/ppm : 7,15 (dd) 4H -N-Ph-O-$CH_3$ (p) (AA'BB'-Syst., J= 5,0 Hz)

9,50 (br) 1H -OH (austauschbar

6-Hydroxy-2,7-dimethyl-1-phenyl-1,2,3,4-tetrahydrochinolin (109a)




Vorschrift: AAV 10

1,0 g (0,0037 mol) Hydrochinon 91a

0,05 g (0,0002 mol) DDQ

30 ml Aceton

Ausbeute: 0,6 g = 64,1% d.Th. , weißes Pulver

Schmelzpunkt: 73-74°C

Elementaranalyse: $C_{17}H_{19}NO$ MG : 253,35

Ber.: C 80,63 H 7,51 N 5,53

Gef.: C 80,71 H 7,64 N 5,46

IR-Spektrum (KBr):

3600-3250 s/br (O-H), 3020 m (C-H), 2960 m (C-H), 2920 m (C-H), 2840 m (C-H), 1600 m (C=C), 1510 s/sh (C=C), 1490 s, 1460 s/sh, 1420 s/sh, 1390 m, 1380 m, 1330 w, 1280 m, 1260 m, 1250 s, 1200 vs, 1190 s, 1140 m, 1110 m/sh, 1080 w/sh, 1040 m, 1020 m, 1010 m, 930 w, 920 w, 900 w, 870 m/sh, 820 w/sh, 780 w, 750 s, 700 s, 650 m.

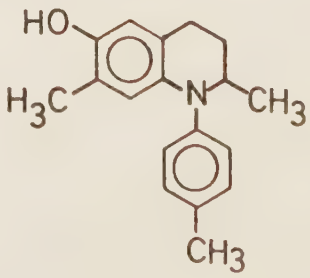
Massenspektrum: (70°C, $10^{-6}$ Torr)

m/z (rel. Int.): 253(8,$M^+$), 238(19), 110(100), 91(11), 81(30), 77(8), 65(4).

$^1$H-NMR-Spektrum (Pyridin-$d_5$): (80 MHz)

| δ/ppm | | | | |
|---|---|---|---|---|
| : | 1,18 | (d) | 3H | $\underline{CH_3}$-CH-$CH_2$- J = 6,6 Hz |
| | 1,63 | (mc) | 2H | Ar-$CH_2$-$\underline{CH_2}$-CH- |
| | 2,32 | (s) | 3H | Ar-$\underline{CH_3}$ |
| | 2,67 | (mc) | 2H | Ar-$\underline{CH_2}$-$CH_2$- |
| | 3,87 | (mc) | 1H | Ar-$CH_2$-$CH_2$-$\underline{CH}$-$CH_3$ |
| | 6,92 | (s) | 1H | Aryl-$\underline{H}^5$ |
| | 6,99 | (s) | 1H | Aryl-$\underline{H}^8$ |
| | 7,20 | (mc) | 5H | -N-$\underline{Ph}$ |
| | 10,50 | (br) | 1H | -$\underline{OH}$ (austauschbar) |

6-Hydroxy-2,7-dimethyl-1-(4-methylphenyl)-1,2,3,4-tetrahydrochinolin (109b)




Vorschrift: AAV 10

1,0 g (0,0035 mol) Hydrochinon 91b

0,05 g (0,0002 mol) DDQ

30 ml Aceton

Ausbeute: 0,6 g = 64,0% d.Th. , weißes Pulver

Schmelzpunkt: 98-99°C

Elementaranalyse: $C_{18}H_{21}NO$ MG : 267,37

Ber.: C 80,90 H 7,87 N 5,24

Gef.: C 81,20 H 8,10 N 5,13

IR-Spektrum (KBr):

3600-3200 s/br (O-H), 3020 m (C-H), 2980 m (C-H), 2940 s/sh (C-H), 2840 m (C-H), 1610 m (C=C), 1510 vs (C=C), 1440 s/sh, 1380 m, 1370 m, 1350 m, 1320 m/sh, 1280 m, 1250 s, 1200 vs/sh, 1190 s, 1150 m, 1110 m/sh, 1060 w, 1030 m, 1020 w/sh, 940 w, 920 w, 900 w, 890 m, 870 s/sh, 790 w, 760 w, 720 w, 710 w, 650 w/sh, 630 w.

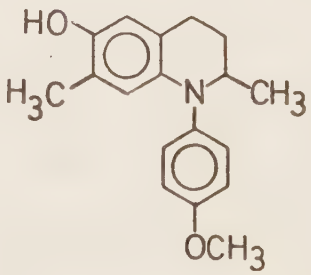
Massenspektrum: (80°C, $10^{-6}$ Torr)

m/z (rel. Int.): 267(43,$M^+$), 252(100), 237(11), 210(15), 170(17), 105(52), 91(59), 77(11), 65(9).

$^1$H-NMR-Spektrum (Pyridin-$d_5$): (80 MHz)

| δ/ppm : | | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 1,16 | (d) | 3H | $\underline{CH_3}$-CH-$CH_2$- J= 7.5 Hz |
| | 1,69 | (mc) | 2H | Ar-$CH_2$-$\underline{CH_2}$-CH- |
| | 2,25 | (s) | 3H | Ar-$\underline{CH_3}$ |
| | 2,32 | (s) | 3H | -N-Ph-$\underline{CH_3}$(p) |
| | 2,71 | (mc) | 2H | Ar-$\underline{CH_2}$-$CH_2$- |
| | 3,88 | (mc) | 1H | Ar-$CH_2$-$CH_2$-$\underline{CH}$-N- |
| | 6,84 | (s) | 1H | Aryl-$\underline{H}^5$ |
| | 6,97 | (s) | 1H | Aryl-$\underline{H}^8$ |
| | 7,17 | (d) | 2H | -N-$\underline{Ph}$-$CH_3$ (AA'BB'-Syst.,J=5 Hz) |
| | 7,22 | (d) | 2H | -N-$\underline{Ph}$-$CH_3$ (AA'BB'-Syst.,J=5 Hz) |
| | 9,50 | (br) | 1H | -$\underline{OH}$ (austauschbar) |

6-Hydroxy-2,7-dimethyl-1-(4-methyloxyphenyl)-1,2,3,4-tetrahydrochinolin (109c)




Vorschrift: AAV 10

1,0 g (0,0033 mol) Hydrochinon 91c

0,05 g (0,0002 mol) DDQ

30 ml Aceton

Ausbeute: 0,8 g = 85,1% d.Th. , weißes Pulver

Schmelzpunkt: 71-72°C

Elementaranalyse: $C_{18}H_{21}NO_2$ MG : 283,37

Ber.: C 76,33 H 7,42 N 4,95

Gef.: C 76,29 H 7,24 N 4,75

IR-Spektrum (KBr):

3600-3100 m/br (O-H), 3040 w (C-H), 2960 m (C-H), 2920 m (C-H), 2840 m (C-H), 1610 w (C=C), 1570 w (C=C), 1510 vs/sh (C=C), 1460 m, 1440 m, 1420 m, 1390 m, 1370 m, 1330 m/sh, 1300 m, 1260 s, 1250 s/sh, 1210 s, 1200 s, 1180 m, 1170 s, 1130 m, 1100 m, 1030 s/sh, 930 w, 890 m, 870 m, 850 w, 830 m, 820 w, 810 w, 800w, 790 m, 770 m, 730 w, 700 w, 640 w.

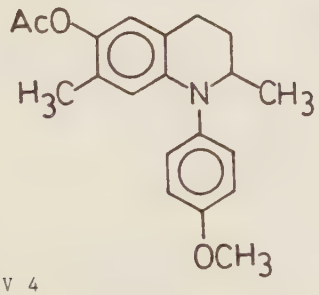
Massenspektrum: (80°C, $10^{-6}$ Torr)

m/z (rel. Int.): 283(27,$M^+$), 268(53), 121(100), 91(89),77(73), 65(61).

$^1$H-NMR-Spektrum (Pyridin-$d_5$): (80 MHz)

| δ/ppm | | | | |
|---|---|---|---|---|
| : | 1,12 | (d) | 3H | $\underline{CH_3}$-CH-$CH_2$- J= 6,5 Hz |
| | 1,76 | (mc) | 2H | Ar-$CH_2$-$\underline{CH_2}$-CH- |
| | 2,32 | (s) | 3H | Ar-$\underline{CH_3}$ |
| | 2,75 | (mc) | 2H | Ar-$\underline{CH_2}$-$CH_2$- |
| | 3,70 | (s) | 3H | -N-Ph-O-$\underline{CH_3}$ (p) |
| | 6,67 | (s) | 1H | Aryl-$\underline{H}^5$ |
| | 7,97 | (s) | 1H | Aryl-$\underline{H}^8$ |
| | 7.08 | (d) | 2H | -N-$\underline{Ph}$-$OCH_3$ (AA'BB'-Syst.:J=5 Hz) |
| | 7,28 | (d) | 2H | -N-$\underline{Ph}$-$OCH_3$ (AA'BB'-Syst.:J=5 Hz) |
| | 10,42 | (br) | 1H | -$\underline{OH}$ (austauschbar) |

6-Acetyloxy-2,7-dimethyl-1-(4-methyloxyphenyl)-1,2,3,4-tetrahydrochinolin ( 110 )




Vorschrift: AAV 4

0,5 g (0,0018 mol) Tetrahydrochinolin 109c

20 ml Acetanhydrid

Ausbeute: 0,3 g = 52,2% d.Th., hellgelbes Pulver

Schmelzpunkt: 80-81°C

Elementaranalyse: $C_{20}H_{23}NO_3$ MG : 325,42

Ber.: C 73,82 H 7,12 N 4,30

Gef.: C 73,75 H 7,04 N 4,20

IR-Spektrum (KBr):

3020 w (C-H), 2960 w (C-H), 2940 m (C-H), 2840 w (C-H),
1750 s (C=O), 1610 m (C=C), 1570 m (C=C), 1510 vs/sh (C=C),
1460 m, 1450 m, 1420 m, 1410 m, 1370 m, 1330 m, 1300 m, 1280 m,
1240 s, 1220 vs/sh, 1190 vs/sh, 1170 s, 1140 m, 1110 m, 1040 m,
1030 s, 1000 m, 940 w, 920 m, 900 w, 880 m, 860 w, 830 m,
820 m, 790 m, 780 w, 700 w.

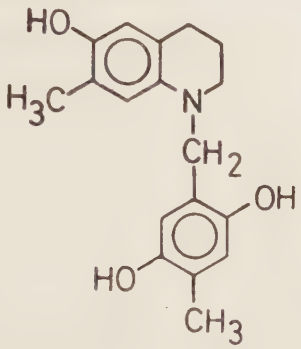
Massenspektrum: ($120^{o}C$, $10^{-6}$ Torr)

m/z (rel. Int.): 325(7,$M^{+}$), 283(13), 268(33), 123(8), 122(7),
91(5), 77(19), 65(6), 43(100).

$^{1}H$-NMR-Spektrum ($CDCl_3$): (80 MHz)

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| δ/ppm | : | 1,07 | (d) | 3H | $\underline{CH_3}$-CH- J= 6,5 Hz |
| | | 1,84 | (mc) | 2H | Ar-$CH_2$-$\underline{CH_2}$-CH- |
| | | 1,91 | (s) | 3H | $\underline{CH_3}$-CO-N- |
| | | 2,25 | (s) | 3H | Ar-$\underline{CH_3}$ |
| | | 2,80 | (mc) | 2H | Ar-$\underline{CH_2}$-$CH_2$- |
| | | 3,76 | (s) | 3H | -N-Ph-O-$\underline{CH_3}$ (p) |
| | | 3,83 | (mc) | 2H | Ar-$CH_2$-$CH_2$-$\underline{CH}$-N- |
| | | 6,10 | (s) | 1H | Aryl-$\underline{H}^{5}$ |
| | | 6,65 | (s) | 1H | Aryl-$\underline{H}^{8}$ |
| | | 7,05 | (dd) | 4H | -N-$\underline{Ph}$-O-$CH_3$(p) (AA'BB'-Syst. ) |

6-Hydroxy-1-[(2,5-dihydroxy-4-methyl-phenyl)-methyl]-7-methyl-1,2,3,4-tetrahydrochinolin (111)



Vorschrift: AAV 10

0,2 g (0,0006 mol) Hydrochinon 94

0,005 g (0,000025 mol) DDQ

30 ml Aceton

Ausbeute: 0,1 g = 53,0% d.Th., hellbeiges luftempfindliches Pulver

Schmelzpunkt: 71-72°C

Elementaranalyse: $C_{18}H_{21}NO_3$ MG : 299,37

Ber.: C 72,22 H 7,02 N 4,68

Gef.: C 72,14 H 6,98 N 4,62

IR-Spektrum (KBr):

3600-3050 m/br (O-H), 3020 m (C-H), 2960 m/sh (C-H), 1610 m/sh (C=C), 1510 s/sh (C=C), 1460 s/sh, 1420 s/sh, 1380 m, 1350 m, 1280 m, 1200 s/sh, 1100 m, 1010 m/sh, 970 m, 880 m/sh, 830 m, 790 m, 760 m, 690 w/sh.

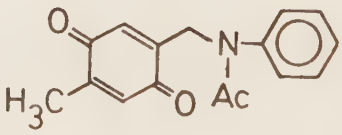
Massenspektrum: (170°C, $10^{-6}$ Torr)

m/z (rel. Int.): 299(1,$M^+$), 281(1), 163(100), 162(61), 148(27), 138(12), 130(15), 110(17), 91(11), 77(15), 65(7).

$^1$H-NMR-Spektrum (Pyridin-$d_5$): (80 MHz)

| δ/ppm | | | | |
|---|---|---|---|---|
| : | 1,80 | (mc) | 2H | Ar-$CH_2$-$\underline{CH_2}$-$CH_2$- |
| | 2,46 | (s) | 6H | Ar-$\underline{CH_3}$ (2x) |
| | 2,62 | (mc) | 2H | Ar-$\underline{CH_2}$-$CH_2$- |
| | 3,27 | (mc) | 2H | Ar-$CH_2$-$CH_2$-$\underline{CH_2}$-N- |
| | 4,82 | (s) | 2H | -N-$\underline{CH_2}$-Ar |
| | 6,90 | (mc) | 4H | Aryl-$\underline{H}^{5/5'/8/8'}$ |
| | 10,60 | (br) | 3H | -$\underline{OH}$ (3x) (austauschbar) |

2-(N-Acetyl-N-phenyl-aminomethyl)-5-methyl-1,4-benzochinon (114a)




Vorschrift: Methode a): AAV 11

1,0 g (0,0037 mol) Hydrochinon 99a

1,0 g (0,0042 mol) $Ag_2O$

100 ml Methanol

Methode b):

0,3 g (0,0013 mol) Chinon 134a und 20 ml Acetanhydrid werden zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Überschüssiges Acetanhydrid wird im Hochvakuum bei 30°C abdestilliert und das zurückbleibende Öl aus Petrolether 60/80 umkristallisiert.

Ausbeute: Methode a): 0,9 g = 90,9% d.Th., gelbe Kristalle

Methode b): 0,3 g = 85,8% d.Th.

Schmelzpunkt: 145-146°C

Elementaranalyse: $C_{16}H_{15}NO_3$ MG : 269,30

Ber.: C 71,38 H 5,58 N 5,21

Gef.: C 71,31 H 5,90 N 5,08

IR-Spektrum (KBr):

3060 w (C-H), 2980 w (C-H), 2920 w/sh (C-H), 2840 w (C-H), 1660 vs/sh (C=O), 1590 s/sh (C=C), 1500 s/sh (C=C), 1410 m/sh, 1380 m, 1370 m, 1360 m, 1320 m, 1300 m, 1280 m, 1230 s/sh, 1180 w, 1140 m, 1110 w, 1080 w, 1060 w, 1020 m, 1000 m, 980 w, 940 m, 930 m, 900 w, 850 w/sh, 780 m, 740 w, 710 s, 640 m.

Massenspektrum: (100°C, $10^{-6}$ Torr)

m/z (rel. Int.): 271(2,$M^+$+2), 269(6,$M^+$), 227(37), 226(28), 210(35), 137(18), 93(32), 91(12), 77(9), 65(5), 43(100).

$^1$H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$): (80 MHz)

| δ/ppm : | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 1,96 | (s) | 3H | $\underline{CH_3}$-CO-N- | |
| 2,03 | (d) | 3H | Ch-$\underline{CH_3}$ | J= 1,6 Hz |
| 4,72 | (d) | 2H | Ch-$\underline{CH_2}$-N-Ac | J= 1,8 Hz |
| 6,55 | (q) | 1H | Ch-$\underline{H}^6$ | J= 1,6 Hz |
| 6,68 | (t) | 1H | Ch-$\underline{H}^3$ | J= 1,8 Hz |
| 7,30 | (mc) | 5H | -N-$\underline{Ph}$ | |

$^{13}$C-NMR-Spektrum ($CDCl_3$): (62 MHz)

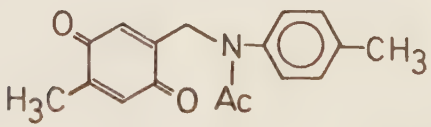
| δ/ppm : | | | |
|---|---|---|---|
| 15,44 | (q) | Ch-$\underline{C}H_3$ | |
| 22,39 | (q) | $\underline{C}H_3$-CO-N- | |
| 47,80 | (t) | Ch-$\underline{C}H_2$-N- | |
| 127,43 | (d) | -N-Ph-$\underline{C}^{2/6}$ | |

| | | | |
|---|---|---|---|
| δ/ppm | : 128,19 | (d) | -N-Ph-$\underline{C}^4$ |
| | 129,85 | (d) | -N-Ph-$\underline{C}^{3/5}$ |
| | 131,76 | (d) | Ch-$\underline{C}^6$ |
| | 133,25 | (d) | Ch-$\underline{C}^3$ |
| | 142,89 | (s) | -N-Ph-$\underline{C}^1$ |
| | 143,44 | (s) | Ch-$\underline{C}^5$ |
| | 145,83 | (s) | Ch-$\underline{C}^2$ |
| | 170,88 | (s) | $CH_3\underline{C}O$-N- |
| | 187,04 | (s) | Ch-$\underline{C}^4$ |
| | 187,68 | (s) | Ch-$\underline{C}^1$ |

UV-Spektrum ($CH_3OH$):

| | | |
|---|---|---|
| λ Max.$_1$: | 255 nm | lg ε = 4,50 |
| λ Max.$_2$: | 320 nm | lg ε = 2,65 |
| λ Max.$_3$: | 420 nm | lg ε = 1,66 |

2-[N-Acetyl-N-(4-methylphenyl)-aminomethyl]-5-methyl-1,4-benzochinon (114b )




Vorschrift: AAV 11

0,7 g (0,0025 mol) Hydrochinon 99b

0,7 g (0,0029 mol) $Ag_2O$

100 ml Methanol

Ausbeute: 0,65 g = 93,5% d.Th., orangefarbene Nadeln

Schmelzpunkt: 146-147°C

Elementaranalyse: $C_{17}H_{17}NO_3$ MG : 283,33

Ber.: C 72,09 H 6,01 N 4,95

Gef.: C 71,97 H 5,91 N 4,86

IR-Spektrum (KBr):

3040 w (C-H), 2960 m (C-H), 2920 m (C-H), 2860 m (C-H), 1660 vs/sh (C=O), 1610 s/sh (C=C), 1580 m (C=C), 1510 s/sh (C=C), 1420 m/sh, 1400 m, 1380 s/sh, 1360 m, 1340 m, 1320 m, 1300 m, 1240 s, 1220 m/sh, 1180 w, 1140 m, 1120 w, 1100 w, 1040 m, 1020 m, 1000 w, 970 m, 920 vs, 900 w, 860 m, 830 m/sh, 740 m, 710 m, 650 m, 640 m.

Massenspektrum: ($110^{\circ}C$, $10^{-6}$ Torr)

m/z (rel. Int.): 285(1,$M^+$+2), 283(5,$M^+$), 241(28), 240(35), 224(44), 107(19), 91(39), 77(24),65(23), 43(100).

$^1$H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$): (80 MHz)

| δ/ppm | | | | |
|---|---|---|---|---|
| : | 1,94 | (s) | 3H | $\underline{CH_3}$-CO-N- |
| | 2,03 | (d) | 3H | Ch-$\underline{CH_3}$ J= 1,4 Hz |
| | 2,36 | (s) | 3H | -N-Ph-$\underline{CH_3}$(p) |
| | 4,68 | (d) | 2H | Ch-$\underline{CH_2}$-N-Ac J= 1,8 Hz |
| | 6,55 | (q) | 1H | Ch-$\underline{H}^6$ J= 1,4 Hz |
| | 6,67 | (t) | 1H | Ch-$\underline{H}^3$ J= 1,8 Hz |
| | 7,13 | (dd) | 4H | -N-$\underline{Ph}$-$CH_3$(p) (AA'BB'-Syst., $J^1$= 8 Hz, $J^2$= 4 Hz) |

$^{13}$C-NMR-Spektrum ($CDCl_3$): ( 62 MHz)

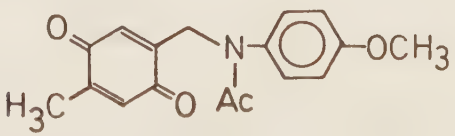
| δ/ppm | | | |
|---|---|---|---|
| : | 15,41 | (q) | Ch-$\underline{C}H_3$ |
| | 20,96 | (q) | -N-Ph-$\underline{C}H_3$(p) |
| | 22,33 | (q) | $\underline{C}H_3$-CO-N- |
| | 47,77 | (t) | Ch-$\underline{C}H_2$-N- |
| | 127,19 | (d) | -N-Ph-$\underline{C}^{2/6}$ |
| | 130,40 | (d) | -N-Ph-$\underline{C}^{3/5}$ |

| | | | |
|---|---|---|---|
| δ/ppm | : 131,72 | (d) | Ch-C$^6$ |
| | 133,25 | (d) | Ch-C$^3$ |
| | 138,16 | (s) | -N-Ph-C$^4$ |
| | 140,32 | (s) | -N-Ph-C$^1$ |
| | 143,53 | (s) | Ch-C$^5$ |
| | 145,77 | (s) | Ch-C$^2$ |
| | 170,94 | (s) | $CH_3$-CO-N- |
| | 187,07 | (s) | Ch-C$^4$ |
| | 187,71 | (s) | Ch-C$^1$ |

UV-Spektrum ($CH_3OH$):

| | | |
|---|---|---|
| λ Max.$_1$: | 247 nm | lg ε = 4,27 |
| λ Max.$_2$: | 330 nm | lg ε = 3,21 |
| λ Max.$_3$: | 430 nm | lg ε = 1,65 |

2-[N-Acetyl-N-(4-methyloxyphenyl)-aminomethyl]-5-methyl-1,4-benzochinon (114c)




Vorschrift: AAV 11

0,5 g (0,0017 mol) Hydrochinon 99c

0,5 g (0,0021 mol) $Ag_2O$

100 ml Methanol

Ausbeute: 0,4 g = 80,7% d.Th., orangefarbene Nadeln

Schmelzpunkt: 126-127°C

Elementaranalyse: $C_{17}H_{17}NO_4$ MG : 299,33

Ber.: C 68,23 H 5,69 N 4,68

Gef.: C 68,02 H 5,74 N 4,56

IR-Spektrum (KBr):

3060 w (C-H), 3040 w (C-H), 3000 w (C-H), 2980 w (C-H), 2920 m (C-H), 2840 w (C-H), 1670 vs/sh (C=O), 1610 s (C=C), 1580 m (C=C), 1510 vs/sh (C=C), 1470 m, 1450 s, 1420 m/sh, 1380 s/sh, 1360 m, 1340 m, 1310 s/sh, 1240 s/sh, 1220 s, 1190 m, 1170 m, 1140 m, 1110 m, 1040 m, 1030 m, 1010 m, 970 w, 920 s, 860 m, 840 m, 820 m, 800 w, 740 w, 710 w/sh, 650 m.

Massenspektrum: (100°C, $10^{-6}$ Torr)

m/z (rel. Int.): 301(1,$M^+$+2), 299(8,$M^+$), 257(14), 240(22), 122(37), 108(26), 91(5), 77(25), 65(16), 43(100).

$^1$H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$): (80 MHz)

| δ/ppm | | | | |
|---|---|---|---|---|
| : | 1,93 | (s) | 3H | $\underline{CH_3}$-CO-N- |
| | 2,03 | (d) | 3H | Ch-$\underline{CH_3}$ J= 1,6 Hz |
| | 3,81 | (s) | 3H | -N-Ph-O-$\underline{CH_3}$(p) |
| | 4,67 | (d) | 2H | Ch-$\underline{CH_2}$-N- J= 1,7 Hz |
| | 6,56 | (q) | 1H | Ch-$\underline{H}^6$ J= 1,6 Hz |
| | 6,67 | (t) | 1H | Ch-$\underline{H}^3$ J= 1,7 Hz |
| | 7,00 | (dd) | 4H | -N-$\underline{Ph}$-O-$CH_3$(p) (AA'BB'-Syst., J= 9 Hz) |

$^{13}$C-NMR-Spektrum ($CDCl_3$): (62 MHz)

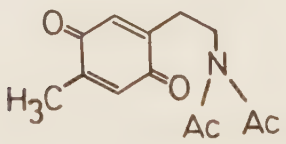
| δ/ppm | | | |
|---|---|---|---|
| : | 15,47 | (q) | Ch-$\underline{C}H_3$ |
| | 22,33 | (q) | $\underline{C}H_3$-CO-N- |
| | 47,89 | (t) | Ch-$\underline{C}H_2$-N- |
| | 55,44 | (q) | -N-Ph-O-$\underline{C}H_3$(p) |
| | 114,90 | (d) | -N-Ph-$\underline{C}^{2/6}$ |
| | 128,61 | (d) | -N-Ph-$\underline{C}^{3/5}$ |
| | 131,83 | (d) | Ch-$\underline{C}^6$ |
| | 133,28 | (d) | Ch-$\underline{C}^3$ |
| | 135,71 | (s) | -N-Ph-$\underline{C}^1$ |

| | | | |
|---|---|---|---|
| δ/ppm | : 143,59 | (s) | Ch-$\underline{C}^5$ |
| | 145,83 | (s) | Ch-$\underline{C}^2$ |
| | 159,09 | (s) | -N-Ph-$\underline{C}^4$ |
| | 171,.2 | (s) | $CH_3$-$\underline{C}$O-N- |
| | 187,04 | (s) | Ch-$\underline{C}^4$ |
| | 187,74 | (s) | Ch-$\underline{C}^1$ |

UV-Spektrum ($CH_3OH$):

| | | |
|---|---|---|
| λ Max.$_1$: | 230 nm | lg ε = 4,34 |
| λ Max.$_2$: | 245 nm | lg ε = 4,33 |
| λ Max.$_3$: | 310 nm | lg ε = 3,34 |
| λ Max.$_4$: | 400 nm | lg ε = 2,67 |

2-(N,N-Diacetylaminoethyl)-5-methyl-1,4-benzochinon ( 115a )




Vorschrift: AAV 11

0,5 g (0,002 mol) Hydrochinon 100

0,5 g (0,002 mol) $Ag_2O$

50 ml Methanol

Ausbeute: 0,4 g = 80,3% d.Th., gelbe Kristalle

Schmelzpunkt: 63-64°C

Elementaranalyse: $C_{13}H_{15}NO_4$ MG : 249,27

Ber.: C 62,65 H 6,02 N 5,62

Gef.: C 62,40 H 5,94 N 5,60

IR-Spektrum (KBr):

3040 w (C-H), 3020 w (C-H), 2980 w (C-H), 2940 w (C-H),

1710 s/sh (C=O), 1690 s/sh (C=O), 1660 s/sh (C=O),
1610 m (C=C), 1510 w (C=C), 1430 m/sh, 1380 s/sh, 1350 s/sh,
1260 s/sh, 1250 s, 1180 s/sh, 1150 s, 1130 w, 1070 m, 1040 m,
1000 m, 980 s, 940 s, 920 m, 760 m, 700 w, 680 m, 640 m.

Massenspektrum: (90°C, $10^{-6}$ Torr)

m/z (rel. Int.): 251(1,$M^+$+2), 249(2,$M^+$), 207(8), 188(4),165(12),
148(26), 136(16), 114(15), 84(28), 72(55), 43(100).

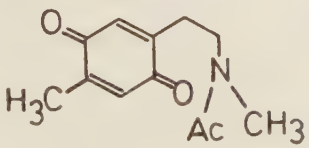
$^1$H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$): (80 MHz)

| δ/ppm | | | | |
|---|---|---|---|---|
| : | 2,05 | (d) | 3H | Ch-$\underline{CH_3}$ J= 1,5 Hz |
| | 2,44 | (s) | 6H | $\underline{CH_3}$-CO-N- (2x) |
| | 2,60 | (mc) | 2H | Ch-$\underline{CH_2}$-$CH_2$- |
| | 3,81 | (mc) | 2H | Ch-$CH_2$-$\underline{CH_2}$-N- |
| | 6,63 | (mc) | 2H | Ch-$\underline{H}^{3/6}$ |

UV-Spektrum ($CH_3OH$):

| | | |
|---|---|---|
| λ Max.$_1$: | 252 nm | lg ε = 4,32 |
| λ Max.$_2$: | 290 nm | lg ε = 2,56 |
| λ Max.$_3$: | 422 nm | lg ε = 1,56 |

2-(N-Acetyl-N-methyl-aminoethyl)-5-methyl-1,4-benzochinon
( 115b )




Vorschrift: AAV 11

0,5 g (0,0022 mol) Hydrochinon 101a

0,6 g (0,0026 mol) $Ag_2O$

50 ml Methanol

Ausbeute: 0,4 g = 80,7% d.Th., gelbe Kristalle

Schmelzpunkt: 86-87°C

Elementaranalyse: $C_{12}H_{15}NO_3$ MG : 221,26

Ber.: C 65,16 H 6,79 N 6,34

Gef.: C 64,81 H 6,78 N 6,14

IR-Spektrum (KBr):

3040 w (C-H), 3000 w (C-H), 2940 w/sh (C-H), 1660 s/sh (C=O), 1640 s/sh (C=O), 1600 m (C=C), 1490 m, 1410 s/sh, 1370 m, 1360 m, 1350 s, 1280 s, 1250 s, 1190 w, 1160 w, 1130 m, 1050 m, 1010 m/sh, 920 m, 900 m, 800 m, 790 w, 730 w, 710 w.

Massenspektrum: (50°C, $10^{-6}$ Torr)

m/z (rel. Int.): 223(2,$M^+$+2), 221(8,$M^+$), 179(15), 162(3), 86(25), 43(100).

$^1$H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$): (80 MHz)

| δ/ppm : | | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 2,03 | (s) | 3H | $\underline{CH_3}$-CO-N- |
| | 2,08 | (d) | 3H | Ch-$\underline{CH_3}$ J= 1,9 Hz |
| | 2,65 | (mc) | 2H | Ch-$\underline{CH_2}$-$CH_2$- |
| | 2,95 u. 3,02 | (je s) | 3H | -N-$\underline{CH_3}$ (2 Rotamere, Verh. 3:1) |
| | 3,54 | (mc) | 2H | Ch-$CH_2$-$\underline{CH_2}$-N- |
| | 6,55 | (t) | 1H | Ch-$\underline{H}^6$ J= 1,9 Hz |
| | 6,61 | (q) | 1H | Ch-$\underline{H}^3$ J= 1,9 Hz |

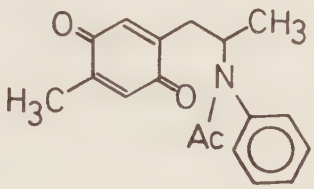
UV-Spektrum ($CH_3OH$):

λ Max.$_1$: 248 nm lg ε = 4,11

λ Max.$_2$: 280 nm lg ε = 1,95

λ Max.$_3$: 430 nm lg ε = 1,55

2-[2-(N-Acetyl-N-phenyl)-2-methyl-aminoethyl]-5-methyl-1,4-benzochinon ( 116a )




Vorschrift: AAV 11

0,3 g (0,001 mol) Hydrochinon 102a

0,3 g (0,0013 mol) $Ag_2O$

100 ml Methanol

Ausbeute: 0,2 g = 67,3% d.Th., gelbe Kristalle

Schmelzpunkt: 95-96°C

Elementaranalyse: $C_{18}H_{19}NO_3$ MG : 297,36

Ber.: C 72,73 H 6,40 N 4,71

Gef.: C 72,64 H 6,38 N 4,52

IR-Spektrum (KBr):

3030 w (C-H), 2980 m (C-H), 2940 w (C-H), 1660 s/sh (C=O), 1640 s (C=O), 1610 m (C=C), 1510 s (C=C), 1460 w, 1430 w, 1390 s, 1370 m, 1350 w, 1340 w, 1330 s, 1290 s, 1260 s, 1150 s, 1120 m, 1030 m, 1000 m, 930 s, 780 m, 710 s.

Massenspektrum: (120°C, $10^{-6}$ Torr)

m/z (rel. Int.): 299(1,$M^+$+2), 297(2,$M^+$), 255(5), 162(33) 120(100), 91(17), 77(12), 65(6), 43(12).

$^1$H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$): (80 MHz)

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| δ/ppm : | 0,99 | (d) | 3H | $\underline{CH_3}$-CH- | J= 6,8 Hz |
| | 1,57 | (s) | 3H | $\underline{CH_3}$-CO-N- | |
| | 1,96 | (d) | 3H | Ch-$\underline{CH_3}$ | J= 1,8 Hz |

| δ/ppm | | | |
|---|---|---|---|
| 2,38 | (mc) | 2H | Ch-$\underline{CH_2}$-CH- |
| 4,87 | (mc) | 1H | Ch-$CH_2$-$\underline{CH}$-N-Ac |
| 6,75 | (mc) | 2H | Ch-$\underline{H}^{3/6}$ |
| 7,35 | (mc) | 5H | -N-$\underline{Ph}$ |

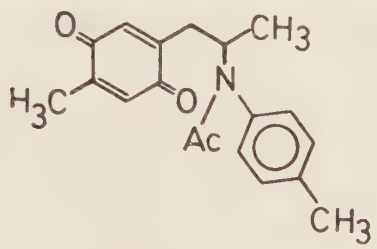
$^{13}$C-NMR-Spektrum ($CDCl_3$): (250 MHz)

| δ/ppm | | |
|---|---|---|
| 15,40 | (q) | Ch-$\underline{C}H_3$ |
| 19,48 | (q) | Ch-$CH_2$-CH-$\underline{C}H_3$ |
| 23,45 | (q) | $\underline{C}H_3$-CO |
| 34,58 | (t) | Ch-$\underline{C}H_2$-CH- |
| 50,04 | (d) | Ch-$CH_2$-$\underline{C}$H- |
| 128,43 | (d) | -N-Ph-$\underline{C}^4$ |
| 129,49 | (d) | -N-Ph-$\underline{C}^{2/6}$ |
| 129,73 | (d) | -N-Ph-$\underline{C}^{3/5}$ |
| 133,10 | (d) | Ch-$\underline{C}^6$ |
| 133,64 | (d) | Ch-$\underline{C}^3$ |
| 139,38 | (s) | -N-Ph-$\underline{C}^1$ |
| 145,44 | (s) | Ch-$\underline{C}^5$ |
| 146,65 | (s) | Ch-$\underline{C}^2$ |
| 170,52 | (s) | $CH_3$-$\underline{C}$O-N- |
| 187,23 | (s) | Ch-$\underline{C}^4$ |
| 187,95 | (s) | Ch-$\underline{C}^1$ |

UV-Spektrum ($CH_3OH$):

| | | |
|---|---|---|
| λ Max.$_1$: | 253 nm | lg ε= 4,24 |
| λ Max.$_2$: | 295 nm | lg ε= 3,03 |
| λ Max.$_3$: | 435 nm | lg ε= 1,54 |

2-[2-[N-Acetyl-N-(4-methylphenyl)]-2-metnyl-aminoethyl]-5-methyl-1,4-benzochinon (116b )



Vorschrift: AAV 11

0,5 g (0,0016 mol) Hydrochinon 102b

0,5 g (0,0022 mol) $Ag_2O$

50 ml Methanol

Ausbeute: 0,4 g = 80,4% d.Th. , gelbe Nadeln

Schmelzpunkt: 45-47°C

Elementaranalyse: $C_{19}H_{21}NO_3$ MG : 311,38

Ber.: C 73,31 H 6,75 N 4,50

Gef.: C 73,13 H 6,87 N 4,59

IR-Spektrum (KBr):

3040 w/sh (C-H), 2920 w (C-H), 1660 vs/sh (C=O), 1610 m (C=C), 1510 m (C=C), 1420 m/sh, 1390 m/sh, 1350 m, 1330 m, 1290 m, 1270 m, 1250 m, 1210 w, 1140 w/sh, 1120 m/sh, 1060 m, 1020 w, 1000 w, 920 m/sh, 820 m, 790 w, 730 w.

Massenspektrum: (100°C, $10^{-6}$ Torr)

m/z (rel. Int.): 311(1,$M^+$), 269(2), 176(17), 134(100),119(4), 107(9), 91(12), 77(5), 65(7),43(20).

$^1$H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$): (80 MHz)

| δ/ppm | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| : | 1,07 | (d) | 3H | $\underline{CH_3}$-CH- | J= 6,8 Hz |
| | 1,69 | (s) | 3H | $\underline{CH_3}$-CO-N- | |
| | 2,04 | (d) | 3H | Ch-$\underline{CH_3}$ | J= 1,6 Hz |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| δ/ppm : | 2,39 | (s) | 3H | -N-Ph-$\underline{CH}_3$(p) |
| | 2,53 | (dd) | 2H | Ch-$\underline{CH}_2$-CH- J = 7 Hz |
| | 4,96 | (mc) | 1H | Ch-$CH_2$-$\underline{CH}$-$CH_3$ |
| | 6,62 | (q) | 1H | Ch-$\underline{H}^6$ J= 1,6 Hz |
| | 6,68 | (t) | 1H | Ch-$\underline{H}^3$ J= 1,6 Hz |
| | 6,97 | (d) | 2H | -N-$\underline{Ph}$-$CH_3$(p) (AA'BB'-Syst., J= 8,5 Hz) |
| | 7,21 | (d) | 2H | -N-$\underline{Ph}$-$CH_3$(p) (AA'BB'-Syst., J= 8,5 Hz) |

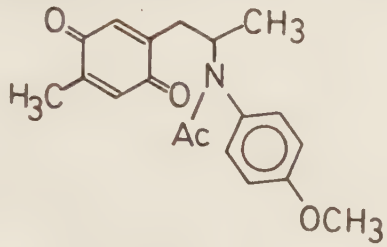
$^{13}$C-NMR-Spektrum ($CDCl_3$): (250 MHz)

| | | | |
|---|---|---|---|
| δ/ppm : | 15,50 | (q) | Ch-$\underline{C}H_3$ |
| | 19,48 | (q) | Ch-$CH_2$-CH-$\underline{C}H_3$ |
| | 21,02 | (q) | -N-Ph-$\underline{C}H_3$(p) |
| | 23,36 | (q) | $\underline{C}H_3$-CO-N- |
| | 34,55 | (t) | Ch-$\underline{C}H_2$-CH- |
| | 49,74 | (d) | Ch-$CH_2$-$\underline{C}H$-$CH_3$ |
| | 129,43 | (d) | -N-Ph-$\underline{C}^{2/6}$ |
| | 130,04 | (d) | -N-Ph-$\underline{C}^{3/5}$ |
| | 133,04 | (d) | Ch-$\underline{C}^6$ |
| | 133,68 | (d) | Ch-$\underline{C}^3$ |
| | 136,55 | (s) | -N-Ph-$\underline{C}^4$ |
| | 138,38 | (s) | -N-Ph-$\underline{C}^1$ |
| | 145,41 | (s) | Ch-$\underline{C}^5$ |
| | 146,71 | (s) | Ch-$\underline{C}^2$ |
| | 170,70 | (s) | $CH_3\underline{C}O$-N- |
| | 187,23 | (s) | Ch-$\underline{C}^4$ |
| | 187,98 | (s) | Ch-$\underline{C}^1$ |

UV-Spektrum ($CH_3OH$):

| | | |
|---|---|---|
| $\lambda$ Max.$_1$: | 250 nm | lg $\varepsilon$ = 4,30 |
| $\lambda$ Max.$_2$: | 285 nm | lg $\varepsilon$ = 3,54 |
| $\lambda$ Max.$_3$: | 420 nm | lg $\varepsilon$ = 1,62 |

2-[2-[N-Acetyl-N-(4-methyloxyphenyl)]-1-methyl-aminoethyl]-5-methyl-1,4-benzochinon (116c)




Vorschrift: AAV 11

0,5 g (0,0015 mol) Hydrochinon 102c

0,5 g (0,0021 mol) $Ag_2O$

50 ml Methanol

Ausbeute: 0,4 g = 80,5% d.Th., gelbe Kristalle

Schmelzpunkt: 94-95°C

Elementaranalyse: $C_{19}H_{21}NO_4$ MG : 327,38

Ber.: C 69,73 H 6,42 N 4,28

Gef.: C 69,50 H 6,53 N 4,14

IR-Spektrum (KBr):

3040 w (C-H), 2980 w (C-H), 2940 w (C-H), 2840 w (C-H), 1660 s/sh (C=O), 1610 m (C=C), 1510 s/sh (C=C), 1460 m, 1440 m/sh, 1380 s, 1360 s, 1320 s, 1290 s/sh, 1250 s/sh, 1210 w, 1180 w, 1170 m, 1150 s, 1120 m,1100 m, 1080 w,

1030 s/sh, 960 w, 920 s, 840 s, 750 m.

Massenspektrum: ($90^{o}C$, $10^{-6}$ Torr)

m/z (rel. Int.): 329(1,$M^{+}$+2), 327(2,$M^{+}$), 285(1), 192(19), 150(58), 123(9), 91(5), 77(5), 65(7), 43(10).

$^{1}$H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$): (80 MHz)

| δ/ppm : | | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 1,07 | (d) | 3H | $\underline{CH_3}$-CH- J= 7 Hz |
| | 1,69 | (s) | 3H | $\underline{CH_3}$-CO-N- |
| | 2,04 | (d) | 3H | Ch-$\underline{CH_3}$ J= 1,8 Hz |
| | 2,52 | (mc) | 2H | Ch-$\underline{CH_2}$-CH- (AB-X-Syst., J= 5,9 Hz) |
| | 3,84 | (s) | 3H | -N-Ph-O-$\underline{CH_3}$ (p) |
| | 4,97 | (mc) | 1H | Ch-$CH_2$-$\underline{CH}$-N-Ac |
| | 6,62 | (q) | 1H | Ch-$\underline{H}^{6}$ J= 1,8 Hz |
| | 6,67 | (t) | 1H | Ch-$\underline{H}^{3}$ J= 1,8 Hz |
| | 6,96 | (mc) | 4H | -N-$\underline{Ph}$-O-$CH_3$(p) (AA'BB'-Syst. J = 3,2 Hz) |

$^{13}$C-NMR-Spektrum ($CDCl_3$): (250 MHz)

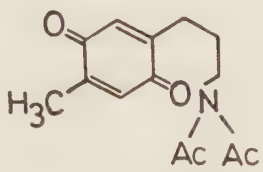
| δ/ppm : | | | |
|---|---|---|---|
| | 15,50 | (q) | Ch-$\underline{C}H_3$ |
| | 19,48 | (q) | Ch-$CH_2$-CH-$\underline{C}H_3$ |
| | 23,38 | (q) | $\underline{C}H_3$-CO-N- |
| | 34,49 | (t) | Ch-$\underline{C}H_2$-CH- |
| | 49,65 | (d) | Ch-$CH_2$-$\underline{C}$H-$CH_3$ |
| | 55,38 | (q) | -N-Ph-O-$\underline{C}H_3$(p) |
| | 114,54 | (d) | -N-Ph-$\underline{C}^{2/6}$ |
| | 130,78 | (s) | -N-Ph-$\underline{C}^{1}$ |
| | 131,73 | (d) | -N-Ph-$\underline{C}^{3/5}$ |
| | 133,04 | (d) | Ch-$\underline{C}^{6}$ |
| | 133,68 | (d) | Ch-$\underline{C}^{3}$ |
| | 145,44 | (s) | Ch-$\underline{C}^{5}$ |

| | | | |
|---|---|---|---|
| δ/ppm | : 146,71 | (s) | Ch-C$^2$ |
| | 159,27 | (s) | -N-Ph-C$^4$ |
| | 170,97 | (s) | $CH_3$-CO-N- |
| | 187,26 | (s) | Ch-C$^4$ |
| | 187,98 | (s) | Ch-C$^1$ |

UV-Spektrum ($CH_3OH$):

| | | |
|---|---|---|
| λ Max.$_1$: 226 nm | | lg ε= 4,29 |
| λ Max.$_2$: 248 nm | | lg ε= 4,27 |
| λ Max.$_3$: 280 nm | | lg ε= 2,56 |
| λ Max.$_4$: 410 nm | | lg ε= 1,83 |

2-(N,N-Diacetyl-aminopropyl)-5-methyl-1,4-benzochinon (117a )




Vorschrift: AAV 11

0,5 g (0,0019 mol) Hydrochinon 104a

0,6 g (0,0026 mol) $Ag_2O$

50 ml Methanol

Ausbeute: 0,35 g = 70,6% d.Th., gelbe Kristalle

Schmelzpunkt: 112-113°C

Elementaranalyse: $C_{14}H_{17}NO_4$ MG : 263,30

Ber.: C 63,88 H 6,46 N 5,32

Gef.: C 64,11 H 6,55 N 5,28

IR-Spektrum (KBr):

3020 w (C-H), 3000 w (C-H), 2980 w (C-H), 2940 w (C-H), 1720 s (C=O), 1680 s (C=O), 1640 s/sh (C=O), 1600 s (C=C), 1510 m (C=C), 1470 w/sh, 1430 w/sh, 1370 s/sh, 1340 m/sh,

1300 w, 1280 m, 1270 m, 1250 s/sh, 1170 s, 1090 w, 1040 w, 1010 m, 970 m, 930 w, 920 m, 880 w, 820 w, 640 w.

Massenspektrum: (100°C, $10^{-6}$ Torr)

m/z (rel. Int.): 265(2,$M^+$+2), 263(2,$M^+$), 221(16), 179(10), 162(26), 150(16), 43(100).

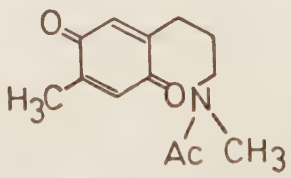
$^1$H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$): (80 MHz)

| δ/ppm : | | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 1,86 | (mc) | 2H | Ch-$CH_2$-$\underline{CH}_2$-$CH_2$- |
| | 2,03 | (s) | 3H | $\underline{CH}_3$-CO-N- |
| | 2,40 | (s) | 3H | Ch-$\underline{CH}_3$ |
| | 2,45 | (mc) | 2H | Ch-$\underline{CH}_2$-$CH_2$- |
| | 3,80 | (mc) | 2H | Ch-$CH_2$-$CH_2$-$\underline{CH}_2$-N-Ac |
| | 6,59 | (s) | 2H | Ch-$\underline{H}^{3/6}$ |

UV-Spektrum ($CH_3OH$):

| | | |
|---|---|---|
| λ Max.$_1$: | 252 nm | lg ε = 4,42 |
| λ Max.$_2$: | 310 nm | lg ε = 2,60 |
| λ Max.$_3$: | 420 nm | lg ε = 1,51 |

2-(N-Acetyl-N-methyl-aminopropyl)-5-methyl-1,4-benzochinon (117b)




Vorschrift: AAV 11

0,5 g (0,0022 mol) Hydrochinon 104b

0,6 g (0,0026 mol) $Ag_2O$

50 ml Methanol

Ausbeute: 0,35 g = 67,7% d.Th., gelbe Kristalle

Schmelzpunkt: 77-78°C

Elementaranalyse: $C_{13}H_{17}NO_3$ MG : 235,28

Ber.: C 66,38 H 7,23 N 5,96

Gef.: C 66,40 H 7,05 N 5,84

IR-Spektrum (KBr):

3040 w (C-H), 2960 m/sh (C-H), 2920 m/sh (C-H), 1640 vs/sh (C=O), 1620 vs/sh (C=O), 1600 m (C=C), 1490 m (C=C), 1470 m, 1440 m, 1420 m, 1400 s, 1370 m, 1350 m, 1330 m, 1310 w, 1270 m, 1250 m, 1200 m, 1140 m, 1060 m, 1030 m, 1010 m/sh, 930 s, 830 w, 710 w.

Massenspektrum: (100°C, $10^{-6}$ Torr)

m/z (rel. Int.): 237(7,$M^+$+2), 235(5,$M^+$), 193(6), 177(8), 162(29), 86(12), 58(28), 43(100).

$^1$H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$): (60 MHz)

| δ/ppm : | | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 1,80 | (mc) | 2H | Ch-$CH_2$-$\underline{CH}_2$-$CH_2$- |
| | 2,03 | (s) | 3H | $\underline{CH}_3$-CO-N- |
| | 2,08 | (s) | 3H | Ch-$\underline{CH}_3$ |
| | 2,35 | (s) | 2H | Ch-$\underline{CH}_2$-$CH_2$- |
| | 2,90 | (s) | 3H | -N-$\underline{CH}_3$ |
| | 3,40 | (mc) | 2H | Ch-$CH_2$-$CH_2$-$\underline{CH}_2$-N-Ac |
| | 6,55 | (s) | 2H | Ch-$H^{3/6}$ |

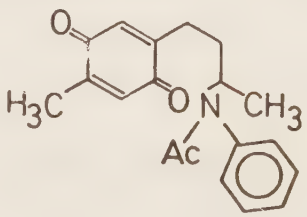
UV-Spektrum ($CH_3OH$):

λ $Max._1$: 250 nm lg ε = 4,30

λ $Max._2$: 285 nm lg ε = 2,35

λ $Max._3$: 420 nm lg ε = 1,43

2-[3-(N-Acetyl-N-phenyl)-3-methyl-aminopropyl]-5-methyl-1,4,benzochinon (118a)




Vorschrift: AAV 11

0,5 g (0,0016 mol) Hydrochinon 93a

0,5 g (0,0022 mol) $Ag_2O$

50 ml Methanol

Ausbeute: 0,4 g = 80,4% d.Th. , gelbe Kristalle

Schmelzpunkt: 75-76°C

Elementaranalyse: $C_{19}H_{21}NO_3$ MG : 311,38

Ber.: C 73,31 H 6,75 N 4,50

Gef.: C 73,39 H 6,83 N 4,47

IR-Spektrum (KBr):

3020 w/sh (C-H), 2980 w/sh (C-H), 2940 w/sh (C-H), 1640 s/sh (C=O), 1590 m (C=C), 1500 m (C=C), 1430 w/sh, 1400 s, 1370 m, 1320 s, 1270 m, 1260 m, 1150 m, 1080 w, 1070 w, 1010 w, 930 m, 770 w, 700 s.

Massenspektrum: (120°C, $10^{-6}$ Torr)

m/z (rel. Int.): 313(5,$M^+$+2), 311(5,$M^+$), 269(5), 254(5), 219(10), 176(28), 152(8), 120(100), 93(18), 78(20), 43(39).

$^1$H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$): (80 MHz)

| δ/ppm : | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 1,05 | (d) | 3H | $\underline{CH_3}$-CH- | J= 7,9 Hz |
| 1,65 | (mc) | 2H | Ch-$CH_2$-$\underline{CH_2}$-CH- | |
| 1,75 | (s) | 3H | $\underline{CH_3}$CO-N- | |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| δ/ppm : | 2,01 | (d) | 3H | Ch-$\underline{CH_3}$ J= 1,5 Hz |
| | 2,50 | (mc) | 2H | Ch-$\underline{CH_2}$-$CH_2$- |
| | 4,95 | (mc) | 1H | Ch-$CH_2$-$CH_2$-$\underline{CH}$-N-Ac |
| | 6,57 | (mc) | 2H | Ch-$\underline{H}^{3/6}$ |
| | 7,30 | (mc) | 5H | -N-$\underline{Ph}$ |

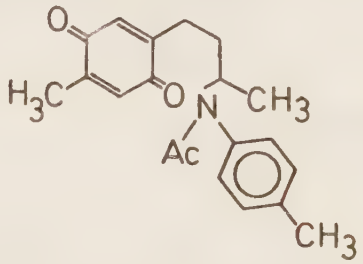
$^{13}$C-NMR-Spektrum ($CDCl_3$): (250 MHz)

| | | | |
|---|---|---|---|
| δ/ppm : | 15,41 | (q) | Ch-$\underline{CH_3}$ |
| | 19,20 | (q) | Ch-$CH_2$-$CH_2$-CH-$\underline{CH_3}$ |
| | 23,45 | (q) | $\underline{CH_3}$-CO-N- |
| | 26,30 | (t) | Ch-$CH_2$-$\underline{CH_2}$-CH- |
| | 33,46 | (t) | Ch-$\underline{CH_2}$-$CH_2$- |
| | 49,50 | (d) | Ch-$CH_2$-$CH_2$-$\underline{CH}$-$CH_3$ |
| | 128,31 | (d) | -N-Ph-$\underline{C}^4$ |
| | 129,34 | (d) | -N-Ph-$\underline{C}^{2/6}$ |
| | 130,01 | (d) | -N-Ph-$\underline{C}^{3/5}$ |
| | 132,70 | (d) | Ch-$\underline{C}^6$ |
| | 133,43 | (d) | Ch-$\underline{C}^3$ |
| | 139,01 | (s) | -N-Ph-$\underline{C}^1$ |
| | 145,53 | (s) | Ch-$\underline{C}^5$ |
| | 148,72 | (s) | Ch-$\underline{C}^2$ |
| | 170,43 | (s) | $CH_3$-$\underline{C}$O-N- |
| | 187,20 | (s) | Ch-$\underline{C}^4$ |
| | 187,53 | (s) | Ch-$\underline{C}^1$ |

UV-Spektrum ($CH_3OH$):

| | | |
|---|---|---|
| λ Max.$_1$: | 255 nm | lg ε= 4,16 |
| λ Max.$_2$: | 285 nm | lg ε= 4,31 |
| λ Max.$_3$: | 420 nm | lg ε= 1,49 |

2-[3-[N-Acetyl-N-(4-methylphenyl)]-3-methyl-aminopropyl]-5-methyl-1,4-benzochinon (118b)




Vorschrift: AAV 11

0,5 g (0,0015 mol) Hydrochinon 93b

0,5 g (0,0021 mol) $Ag_2O$

50 ml Methanol

Ausbeute: 0,4 g = 80,5% d.Th., gelbe Kristalle

Schmelzpunkt: 92-93 °C

Elementaranalyse: $C_{20}H_{23}NO_3$ MG : 325,41

Ber.: C 73,85 H 7,08 N 4,31

Gef.: C 73,78 H 7,35 N 4,14

IR-Spektrum (KBr):

3060 w (C-H), 3020 w (C-H), 2960 m (C-H), 2940 w (C-H), 2820 w (C-H), 1650 s/sh (C=O), 1610 s (C=C), 1510 s/sh (C=C), 1450 w, 1420 m, 1390 s/sh, 1360 m, 1350 m, 1330 m, 1320 m, 1260 s, 1250 s, 1210 m, 1150 s, 1120 w, 1110 w, 1090 w, 1060 w, 1020 w, 1000 w, 930 s, 920 m, 850 m, 820 m, 780 w, 730 m.

Massenspektrum: (120 °C, $10^{-6}$ Torr)

m/z (rel. Int.): 327(1,$M^+$+2), 325(3,$M^+$), 283(5), 268(5), 219(10), 177(19), 149(15), 134(100), 118(10), 107(48), 91(24), 77(8), 65(5), 43(50).

$^1$H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$): (80 MHz)

| δ/ppm | | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 1,05 | (d) | 3H | $\underline{CH_3}$-CH- J= 7 Hz |
| | 1,68 | (mc) | 2H | Ch-$CH_2$-$\underline{CH_2}$-CH- |
| | 1,78 | (s) | 3H | $\underline{CH_3}$-CO-N- |
| | 2,05 | (d) | 3H | Ch-$\underline{CH_3}$ J= 1,5 Hz |
| | 2,40 | (s) | 3H | -N-Ph-$\underline{CH_3}$(p) |
| | 2,51 | (mc) | 2H | Ch-$\underline{CH_2}$-$CH_2$- |
| | 4,93 | (mc) | 1H | Ch-$CH_2$-$CH_2$-$\underline{CH}$-N-Ac |
| | 6,58 | (mc) | 2H | Ch-$\underline{H}^{3/6}$ |
| | 7,10 | (dd) | 4H | -N-$\underline{Ph}$-$CH_3$(p) (AA'BB'-Syst., J= 8,2 Hz) |

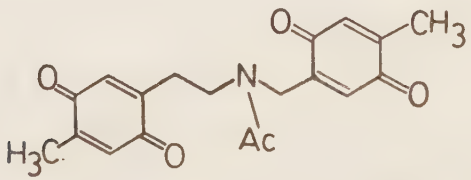
$^{13}$C-NMR-Spektrum ($CDCl_3$): (250 MHz)

| δ/ppm | | | |
|---|---|---|---|
| | 15,41 | (q) | Ch-$\underline{C}H_3$ |
| | 19,20 | (q) | $\underline{C}H_3$-CH- |
| | 21,02 | (q) | -N-Ph-$\underline{C}H_3$(p) |
| | 23,39 | (q) | $\underline{C}H_3$-CO-N- |
| | 26,27 | (t) | Ch-$CH_2$-$\underline{C}H_2$-CH- |
| | 33,36 | (t) | Ch-$\underline{C}H_2$-$CH_2$- |
| | 49,32 | (d) | Ch-$CH_2$-$CH_2$-$\underline{C}H$-N-Ac |
| | 129,73 | (d) | -N-Ph-$\underline{C}^{2/6}$ |
| | 129,95 | (d) | -N-Ph-$\underline{C}^{3/5}$ |
| | 132,67 | (d) | Ch-$\underline{C}^6$ |
| | 133,43 | (d) | Ch-$\underline{C}^3$ |
| | 136,22 | (s) | -N-Ph-$\underline{C}^1$ |
| | 138,22 | (s) | -N-Ph-$\underline{C}^4$ |
| | 145,53 | (s) | Ch-$\underline{C}^5$ |
| | 148,78 | (s) | Ch-$\underline{C}^2$ |
| | 170,64 | (s) | $CH_3$-$\underline{C}$O-N- |
| | 187,52 | (s) | Ch-$\underline{C}^4$ |
| | 188,05 | (s) | Ch-$\underline{C}^1$ |

UV-Spektrum ($CH_3OH$):

| | | |
|---|---|---|
| $\lambda$ Max.$_1$: | 250 nm | lg $\varepsilon$ = 4,36 |
| $\lambda$ Max.$_2$: | 285 nm | lg $\varepsilon$ = 2,46 |
| $\lambda$ Max.$_3$: | 420 nm | lg $\varepsilon$ = 1,50 |

2-[2-[N-Acetyl-N-(3,6-dioxo-4-methyl-1,4-cyclohexadienyl)-methyl]-aminoethyl]-5-methyl-1,4-benzochinon ( 119a )




Vorschrift: AAV 11

0,7 g (0,002 mol) Hydrochinon 103a

1,4 g (0,0061 mol) $Ag_2O$

100 ml Methanol

Ausbeute: 0,5 g = 72,3% d.Th., gelbes Pulver

Schmelzpunkt: 144-145°C

Elementaranalyse: $C_{19}H_{19}NO_5$ MG : 341,37

Ber.: C 66,85 H 5,61 N 4,10

Gef.: C 67,02 H 5,74 N 3,80

IR-Spektrum (KBr):

3040 w (C-H), 2960 w (C-H), 2920 w (C-H), 1655 vs/sh (C=O), 1610 m (C=C), 1490 m (C=C), 1480 w, 1450 m, 1430 m, 1400 m, 1350 m/sh, 1290 m, 1250 m, 1210 w, 1180 w, 1150 m, 1140 w, 1040 w, 1000 m, 950 w, 930 w, 910 m, 650 w.

Massenspektrum: (130°C, $10^{-6}$ Torr)

m/z (rel. Int.): 343(2,$M^+$+2), 341(1,$M^+$), 299(4), 206(6), 164(100), 148(9), 137(9), 91(4), 77(5), 65(5), 43(38).

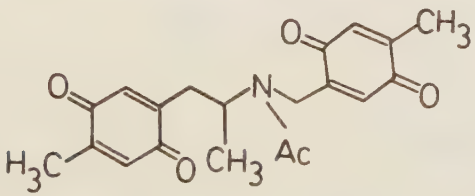
$^1$H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$): (80 MHz)

| δ/ppm : | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 2,03 | (d) | 3H | Ch-$\underline{CH_3}$ | J= 2,0 Hz |
| 2,07 | (d) | 3H | Ch-$\underline{CH_3}$ | J= 1,6 Hz |
| 2,21 | (s) | 3H | $\underline{CH_3}$-CO-N- | |
| 2,63 | (mc) | 2H | Ch-$\underline{CH_2}$-$CH_2$-N- | |
| 3,48 | (mc) | 2H | Ch-$CH_2$-$\underline{CH_2}$-N- | |
| 4,33 | (d) | 2H | Ch-$\underline{CH_2}$-N- | J= 2,0 Hz |
| 6,44 | (t) | 1H | Ch-$\underline{H}^3$ | J= 1,6 Hz |
| 6,48 | (t) | 1H | Ch-$\underline{H}^{3'}$ | J= 1,9 Hz |
| 6,61 | (q) | 1H | Ch-$\underline{H}^6$ | J= 1,7 Hz |
| 6,65 | (q) | 1H | Ch-$\underline{H}^{6'}$ | J= 2,0 Hz |

UV-Spektrum ($CH_3OH$):

| | | |
|---|---|---|
| λ Max.$_1$: | 250 nm | lg ε = 5,47 |
| λ Max.$_2$: | 292 nm | lg ε = 4,14 |
| λ Max.$_3$: | 325 nm | lg ε = 4,18 |
| λ Max.$_4$: | 420 nm | lg ε = 1,86 |

2-[2-[N-Acetyl-N-(3,6-dioxo-4-methyl-1-4-cyclohexadienyl)-methyl]-2-methyl-aminoethyl]-5-methyl-1,4-benzochinon (119b)




Vorschrift: AAV 11

0,5 g (0,0014 mol) Hydrochinon 103b

1,0 g (0,0042 mol) $Ag_2O$

100 ml Methanol

Ausbeute: 0,3 g = 60,4% d.Th., gelbe Kristalle

Schmelzpunkt: 39-40°C

Elementaranalyse: $C_{20}H_{21}NO_5$ MG : 355,39

Ber.: C 67,59 H 5,96 N 3,49

Gef.: C 67,61 H 6,28 N 3,78

IR-Spektrum (KBr):

3020 w (C-H), 2980 w (C-H), 2920 w (C-H), 1655 vs/sh (C=O), 1610 m (C=C), 1510 m (C=C), 1430 m/sh, 1410 m, 1370 m, 1350 m, 1250 m/sh, 1180 w, 1140 m/sh, 1010 w/sh, 980 w, 910 m, 750 w.

Massenspektrum: (140°C, $10^{-6}$ Torr)

m/z (rel. Int.): 357(1,$M^+$+2), 355(2,$M^+$), 313(2), 296(1), 220(17), 188(100), 162(11), 108(10), 91(5), 86(55), 77(16), 65(24), 43(93).

$^1$H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$): (80 MHz)

| δ/ppm | | | | |
|---|---|---|---|---|
| : | 1,15 | (d) | 3H | $\underline{CH_3}$-CH- J= 6,8 Hz |
| | 1,91 | (mc) | 3H | $\underline{CH_3}$-CO-N- (Rotamere) |
| | 2,04 | (s) | 6H | Ch-$\underline{CH_3}$ (2x) |
| | 2,52 | (mc) | 2H | Ch-$\underline{CH_2}$-CH-N- |
| | 4,21 | (mc) | 2H | Ch-$\underline{CH_2}$-N- (Rotamere) |
| | 4,58 | (mc) | 1H | Ch-$CH_2$-$\underline{CH}$-N- |
| | 6,31 | (s) | 1H | Ch-$\underline{H}^6$ |
| | 6,58 | (mc) | 3H | Ch-$\underline{H}^{3/3'/6'}$ |

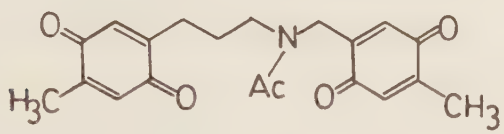
UV-Spektrum ($CH_3OH$):

λ $Max._1$: 254 nm lg ε = 4,62

λ $Max._2$: 290 nm lg ε = 3,99

λ $Max._3$: 425 nm lg ε = 1,76

2-[3-[N-Acetyl-N-(3,6-dioxo-4-methyl-1,4-cyclohexadienyl)-methyl]-aminopropyl]-5-methyl-1,4-benzochinon (120)




Vorschrift: AAV 11

0,5 g (0,0014 mol) Hydrochinon 105

1,0 g (0,0043 mol) $Ag_2O$

100 ml Methanol

Ausbeute: 0,3 g = 60,3% d.Th., gelbes Pulver

Schmelzpunkt: 124-125°C

Elementaranalyse: $C_{20}H_{21}NO_5$ MG : 355,39

Ber.: C 67,59 H 5,96 N 3,94

Gef.: C 67,51 H 5,96 N 3,82

IR-Spektrum (KBr):

3020 w (C-H), 2960 w (C-H), 2920 w (C-H), 1650 vs/sh (C=O), 1610 s (C=C), 1490 s (C=C), 1440 m/sh, 1400 m, 1380 m, 1350 m, 1330 m, 1300 w, 1270 m, 1240 m, 1220 m, 1170 m, 1140 m, 1040 m, 1000 w, 990 w, 950 w, 920 m, 700 w, 650 m.

Massenspektrum: (150°C, $10^{-6}$ Torr)

m/z (rel. Int.): 357(2,$M^+$+2), 355(2,$M^+$), 313(3), 296(3), 164(21), 91(5), 77(6), 65(1), 43(100).

$^1$H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$): (80 MHz)

| δ/ppm | | | | |
|---|---|---|---|---|
| : | 1,64 | (mc) | 2H | Ch-$CH_2$-$\underline{CH_2}$-$CH_2$-N- |
| | 2,05 | (d) | 6H | Ch-$\underline{CH_3}$ (2x) J= 1,5 Hz |
| | 2,15 | (mc) | 3H | $\underline{CH_3}$CO-N- (Rotamere) |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| δ/ppm : | 2,31 | (mc) | 2H | Ch-$\underline{CH_2}$-$CH_2$-$CH_2$-N- |
| | 3,35 | (mc) | 2H | Ch-$CH_2$-$CH_2$-$\underline{CH_2}$-N- |
| | 4,31 | (d) | 2H | Ch-$\underline{CH_2}$-N- J= 1,6 Hz |
| | 6,60 | (mc) | 4H | Ch-$\underline{H}^{3/3'/6/6'}$ |

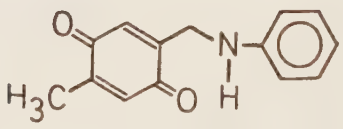
UV-Spektrum ($CH_3OH$):

λ $Max._1$: 250 nm lg ε = 4,50

λ $Max._2$: 285 nm lg ε = 3,43

λ $Max._3$: 435 nm lg ε = 1,75

2-(N-Phenyl-aminomethyl)-5-methyl-1,4-benzochinon (130a)



Vorschrift: AAV 12

0,5 g (0,0022 mol) Hydrochinon 71a

0,5 g (0,0021 mol) $Ag_2O$

100 ml Ether/Aceton (1:1)

Ausbeute: 0,4 g = 80,7% d.Th., rotes Pulver

Schmelzpunkt: 106-107°C

Elementaranalyse: $C_{14}H_{13}NO_2$ MG : 227,27

Ber.: C 74,01 H 5,73 N 6,17

Gef.: C 73,74 H 6,01 N 6,18

IR-Spektrum (KBr):

3390 m (N-H), 3020 m (C-H), 2940 w (C-H), 2920 w/sh (C-H), 2840 w/sh (C-H), 1640 s/sh (C=O), 1620 m (C=O), 1600 s (C=C),

1510 m/sh (C=C), 1450 m/sh, 1380 m, 1350 m, 1310 m, 1260 w, 1250 m, 1240 m, 1180 w, 1150 w, 1120 m, 1050 w, 1010 w, 910 m, 870 w, 820 w, 750 s, 690 m, 650 w.

Massenspektrum: ($100^{o}C$, $10^{-6}$Torr)

m/z (rel. Int.): 229(2,$M^{+}$+2), 227(21,$M^{+}$), 226(23), 210(37), 130(27), 106(46), 93(55), 77(100), 65(57).

$^{1}$H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$): (80 MHz)

| δ/ppm | | | | |
|---|---|---|---|---|
| : | 2,03 | (d) | 3H | Ch-$\underline{CH}_3$ J= 1,5 Hz |
| | 4,16 | (d) | 2H | Ch-$\underline{CH}_2$-N- J= 1,5 Hz |
| | 6,60 | (q) | 1H | Ch-$\underline{H}^6$ J= 1,5 Hz |
| | 6,67 | (t) | 1H | Ch-$\underline{H}^3$ J= 1,5 Hz |
| | 6,80 | (mc) | 3H | -N-$\underline{Ph}$ |
| | 7,17 | (mc) | 2H | -N-$\underline{Ph}$ |

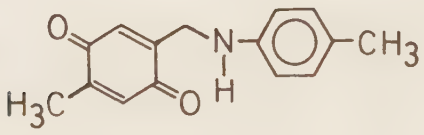
$^{13}$C-NMR-Spektrum ($CDCl_3$): (250 MHz)

| δ/ppm | | | |
|---|---|---|---|
| : | 15,47 | (q) | Ch-$\underline{C}H_3$ |
| | 41,98 | (t) | Ch-$\underline{C}H_2$-N- |
| | 112,81 | (d) | -N-Ph-$\underline{C}^{2/6}$ |
| | 118,18 | (d) | -N-Ph-$\underline{C}^4$ |
| | 129,31 | (d) | -N-Ph-$\underline{C}^{3/5}$ |
| | 132,13 | (d) | Ch-$\underline{C}^6$ |
| | 133,37 | (d) | Ch-$\underline{C}^3$ |
| | 145,29 | (s) | -N-Ph-$\underline{C}^1$ |
| | 146,02 | (s) | Ch-$\underline{C}^5$ |
| | 146,68 | (s) | Ch-$\underline{C}^2$ |
| | 187,98 | (s) | Ch-$\underline{C}^4$ |
| | 188,14 | (s) | Ch-$\underline{C}^1$ |

UV-Spektrum ($CHCl_3$):

| | | |
|---|---|---|
| $\lambda$ Max.$_1$: | 250 nm | lg $\varepsilon$ = 4,38 |
| $\lambda$ Max.$_2$: | 293 nm | lg $\varepsilon$ = 3,48 |
| $\lambda$ Max.$_3$: | 430 nm | lg $\varepsilon$ = 2,30 |
| $\lambda$ Max.$_4$: | 565 nm | lg $\varepsilon$ = 1,98 |

2-[N-(4-methylphenyl)-aminomethyl]-5-methyl-1,4-benzochinon (130b)




Vorschrift: AAV 12

0,5 g (0,0021 mol) Hydrochinon 71b

0,5 g (0,0021 mol) $Ag_2O$

100 ml Ether/Aceton (1:1)

Ausbeute: 0,45 g = 90,8% d.Th., rotes Pulver

Schmelzpunkt: 129-130°C

Elementaranayse: $C_{15}H_{15}NO_2$ MG : 241,29

Ber.: C 74,69 H 6,22 N 5,81

Gef.: C 74,77 H 6,32 N 5,53

IR-Spektrum (KBr):

3500 s (N-H), 3020 m (C-H), 2920 m (C-H), 2860 m (C-H), 1650 s/sh (C=O), 1610 s/sh (C=C), 1510 s/sh (C=C), 1440 s, 1370 m, 1350 m, 1300 s, 1260 m/sh, 1240 m, 1150 m, 1120 m, 1110 m, 1050 m, 1000 m, 900 s, 810 s/sh, 720 w, 650 w.

Massenspektrum: (100°C, $10^{-6}$ Torr)

m/z (rel. Int.): 243(4,$M^+$+2), 241(22,$M^+$), 224(39), 120(47), 107(57), 91(98), 77(100), 65(75).

$^1$H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$): (80 MHz)

| δ/ppm | | | | |
|---|---|---|---|---|
| : | 2,03 | (d) | 3H | Ch-$\underline{CH}_3$ J= 1,6 Hz |
| | 2,22 | (s) | 3H | -N-Ph-$\underline{CH}_3$(p) |
| | 3,93 | (br) | 1H | -$\underline{NH}$- (austauschbar) |
| | 4,15 | (d) | 2H | Ch-$\underline{CH}_2$-N- J= 1,7 Hz |
| | 6,47 | (d) | 2H | -N-$\underline{Ph}$-$CH_3$(p) (AA'BB'-Syst., J= 9 Hz) |
| | 6,59 | (q) | 1H | Ch-$\underline{H}^6$ J= 1,6 Hz |
| | 6,67 | (t) | 1H | Ch-$\underline{H}^3$ J= 1,7 Hz |
| | 6,96 | (d) | 2H | -N-$\underline{Ph}$-$CH_3$(p) (AA'BB'-Syst., J= 9 Hz) |

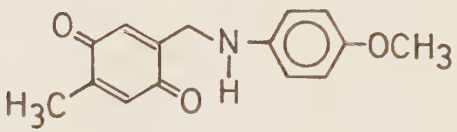
$^{13}$C-NMR-Spektrum ($CDCl_3$): (250 MHz)

| δ/ppm | | | |
|---|---|---|---|
| : | 15,53 | (q) | Ch-$\underline{C}H_3$ |
| | 20,36 | (q) | -N-Ph-$\underline{C}H_3$(p) |
| | 42,37 | (t) | Ch-$\underline{C}H_2$-N- |
| | 113,06 | (d) | -N-Ph-$\underline{C}^{2/6}$ |
| | 127,49 | (s) | -N-Ph-$\underline{C}^4$ |
| | 129,85 | (d) | -N-Ph-$\underline{C}^{3/5}$ |
| | 132,22 | (d) | Ch-$\underline{C}^6$ |
| | 133,43 | (d) | Ch-$\underline{C}^3$ |
| | 144,41 | (s) | -N-Ph-$\underline{C}^1$ |
| | 145,50 | (s) | Ch-$\underline{C}^5$ |
| | 146,05 | (s) | Ch-$\underline{C}^2$ |
| | 188,08 | (s) | Ch-$\underline{C}^4$ |
| | 188,27 | (s) | Ch-$\underline{C}^1$ |

UV-Spektrum ($CHCl_3$):

| | | |
|---|---|---|
| λ Max.$_1$: | 250 nm | lg ε = 4,45 |
| λ Max.$_2$: | 298 nm | lg ε = 3,42 |
| λ Max.$_3$: | 356 nm | lg ε = 2,70 |
| λ Max.$_4$: | 520 nm | lg ε = 2,05 |

2-[N-(4-Methyloxyphenyl)-aminomethyl]-5-methyl-1,4-benzochinon (130c)




Vorschrift: AAV 12

0,5 g (0,0019 mol) Hydrochinon 71c

0,5 g (0,0021 mol) $Ag_2O$

100 ml Ether/Aceton (1:1)

Ausbeute: 0,4 g = 80,6% d.Th., violette Nadeln

Schmelzpunkt: 144-145°C

Elementaranalyse: $C_{15}H_{15}NO_3$ MG : 257,29

Ber.: C 70,04 H 5,84 N 5,45

Gef.: C 69,95 H 5,74 N 5,43

IR-Spektrum (KBr):

3500 s (N-H), 3040 m (C-H), 2900 m (C-H), 2840 m (C-H), 1640 s/sh (C=O), 1610 m (C=C), 1510 s/sh (C=C), 1440 m, 1410 w, 1370 m, 1350 m, 1300 m, 1270 m, 1250 m, 1230 s/sh, 1190 m, 1180 m, 1160 m, 1120 m, 1060 m, 1040 m/sh, 1000 m, 910 s, 810 s, 760 w, 720 m, 650 w.

Massenspektrum: (110°C, $10^{-6}$ Torr)

m/z (rel. Int.): 259(1,$M^+$+2), 257(11,$M^+$), 240(10), 136(25), 123(100), 108(64), 95(34), 91(9), 77(52), 65(55).

$^1$H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$): (80 MHz)

| δ/ppm | | | | |
|---|---|---|---|---|
| : | 2,03 | (d) | 3H | Ch-$\underline{CH}_3$ J= 1,5 Hz |
| | 3,73 | (s) | 3H | -N-Ph-O-$\underline{CH}_3$(p) |
| | 3,80 | (br) | 1H | -$\underline{NH}$- (austauschbar) |
| | 4,15 | (d) | 2H | Ch-$\underline{CH}_2$-N- J= 1,5 Hz |
| | 6,51 | (d) | 2H | -N-$\underline{Ph}$-O-$CH_3$(p) (AA'BB'-Syst., J= 8 Hz) |
| | 6,60 | (q) | 1H | Ch-$\underline{H}^6$ J= 1,5 Hz |
| | 6,67 | (t) | 1H | Ch-$\underline{H}^3$ J= 1,5 Hz |
| | 6,76 | (d) | 2H | -N-$\underline{Ph}$-O-$CH_3$(p) (AA'BB'-Syst., J= 8 Hz) |

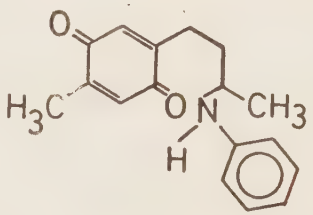
$^{13}$C-NMR-Spektrum ($CDCl_3$): (250 MHz)

| δ/ppm | | | |
|---|---|---|---|
| : | 15,56 | (q) | Ch-$\underline{C}H_3$ |
| | 43,02 | (t) | Ch-$\underline{C}H_2$-N- |
| | 55,75 | (q) | -N-Ph-O-$\underline{C}H_3$(p) |
| | 114,30 | (d) | -N-Ph-$\underline{C}^{2/6}$ |
| | 115,03 | (d) | -N-Ph-$\underline{C}^{3/5}$ |
| | 132,32 | (d) | Ch-$\underline{C}^6$ |
| | 133,47 | (d) | Ch-$\underline{C}^3$ |
| | 140,82 | (s) | -N-Ph-$\underline{C}^1$ |
| | 145,61 | (s) | Ch-$\underline{C}^5$ |
| | 146,05 | (s) | Ch-$\underline{C}^2$ |
| | 157,67 | (s) | -N-Ph-$\underline{C}^4$ |
| | 188,02 | (s) | Ch-$\underline{C}^4$ |
| | 188,26 | (s) | Ch-$\underline{C}^1$ |

UV-Spektrum ($CHCl_3$):

| | | |
|---|---|---|
| λ Max.$_1$: | 252 nm | lg ε = 4,55 |
| λ Max.$_2$: | 305 nm | lg ε = 3,53 |
| λ Max.$_3$: | 440 nm | lg ε = 1,87 |
| λ Max.$_4$: | 550 nm | lg ε = 1,97 |

2-[3-(N-Phenyl)-3-methyl-aminopropyl]-5-methyl-1,4-benzo-chinon ( 132a )



Vorschrift: AAV 12

1,0 g (0,0037 mol) Hydrochinon 91a

1,0 g (0,0043 mol) $Ag_2O$

100 ml Aceton

Ausbeute: 0,45 g = 45,2% d.Th. , rote luftempfindliche Kristalle

Schmelzpunkt: 46-47°C

Elementaranalyse: $C_{17}H_{19}NO_2$ MG : 269,35

Ber.: C 75,84 H 7,06 N 5,21

Gef.: C 75,61 H 6,91 N 5,40

IR-Spektrum (KBr):

3400 m (N-H), 3040 m/sh (C-H), 2960 m (C-H), 2920 m (C-H), 2840 m (C-H), 1640 s/sh (C=O), 1600 s (C=C), 1500 s/sh (C=C), 1450 m, 1420 m, 1380 m, 1350 m, 1320 m, 1280 m, 1250 m/sh, 1200 m/sh, 1150 m, 1070 m, 1040 m, 1000 w, 930 m, 900 m, 870 m, 750 m, 700 m.

Massenspektrum: (70°C, $10^{-6}$ Torr)

m/z (rel. Int.): 271(1,$M^+$+2), 269(4,$M^+$), 253(1), 238(3), 178(3), 120(100), 104(3), 93(4), 91(4), 77(11), 65(3).

$^1$H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$): (80 MHz)

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| δ/ppm : | 1,21 | (d) | 3H | $\underline{CH_3}$-CH- | J= 6,3 Hz |
| | 1,77 | (mc) | 2H | Ch-$CH_2$-$\underline{CH_2}$-CH- | |
| | 1,98 | (d) | 3H | Ch-$\underline{CH_3}$ | J= 1,7 Hz |
| | 2,52 | (mc) | 2H | Ch-$\underline{CH_2}$-$CH_2$- | |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| δ/ppm : | 3,46 | (mc) | 2H | Ch-$CH_2$-$CH_2$-CH-NH-Ph (ein Proton austauschbar) |
| | 6,50 | (q) | 1H | Ch-$H^6$ J= 1,7 Hz |
| | 6,56 | (t) | 1H | Ch-$H^3$ J= 1,7 Hz |
| | 7,00 | (mc) | 5H | -N-Ph |

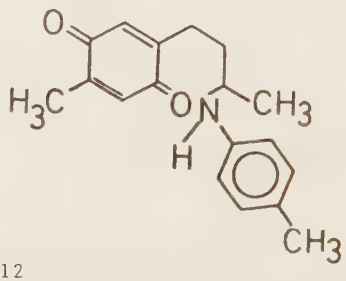
$^{13}$C-NMR-Spektrum ($CDCl_3$): (250 MHz)

| | | | |
|---|---|---|---|
| δ/ppm : | 15,44 | (q) | Ch-$CH_3$ |
| | 20,95 | (q) | $CH_3$-CH- |
| | 26,08 | (t) | Ch-$CH_2$-$CH_2$-CH- |
| | 35,45 | (t) | Ch-$CH_2$-$CH_2$- |
| | 48,25 | (d) | Ch-$CH_2$-$CH_2$-CH-N- |
| | 113,20 | (d) | -N-Ph-$C^{2/6}$ |
| | 117,28 | (d) | -N-Ph-$C^4$ |
| | 129,11 | (d) | -N-Ph-$C^{3/5}$ |
| | 132,02 | (d) | Ch-$C^6$ |
| | 133,48 | (d) | Ch-$C^3$ |
| | 145,64 | (s) | -N-Ph-$C^1$ |
| | 147,04 | (s) | Ch-$C^5$ |
| | 149,19 | (s) | Ch-$C^2$ |
| | 187,67 | (s) | Ch-$C^4$ |
| | 187,85 | (s) | Ch-$C^1$ |

UV-Spektrum ($CHCl_3$):

| | | |
|---|---|---|
| λ $Max._1$: | 250 nm | lg ε = 4,53 |
| λ $Max._2$: | 295 nm | lg ε = 3,56 |
| λ $Max._3$: | 470 nm | lg ε = 2,61 |

2-[3-[N-(4-Methylphenyl)]-3-methyl-aminopropyl]-5-methyl-1,4-benzochinon (132b)



Vorschrift: AAV 12

0,5 g (0,0018 mol) Hydrochinon 91b

0,5 g (0,0021 mol) $Ag_2O$

100 ml Ether/Aceton (1:1)

Ausbeute: 0,25 g = 50,4% d.Th., violette luftempfindliche Kristalle

Schmelzpunkt: 53-54°C

Elementaranalyse: $C_{18}H_{21}NO_2$ MG : 283,37

Ber.: C 76,33 H 7,42 N 4,95

Gef.: C 76,68 H 7,62 N 4,73

IR-Spektrum (KBr):

3400 s (N-H), 3020 w (C-H), 2980 m (C-H), 2920 m (C-H), 2860 m (C-H), 1650 vs/sh (C=O), 1610 s (C=C), 1520 s/sh (C=C), 1450 m, 1420 m, 1380 m, 1350 m, 1320 m, 1280 m, 1250 m/sh, 1200 m/sh, 1180 m, 1140 m/sh, 1040 w, 1000 w, 910 m, 810 m.

Massenspektrum: (70°C, $10^{-6}$ Torr)

m/z (rel. Int.): 285(1,$M^+$+2), 283(3,$M^+$), 267(2), 252(5), 134(100), 118(8), 106(9), 91(16), 77(7), 65(7).

$^1$H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$): (80 MHz)

| δ/ppm | | | | |
|---|---|---|---|---|
| : | 1,18 | (d) | 3H | $\underline{CH_3}$-CH- J= 6,0 Hz |
| | 1,75 | (mc) | 2H | Ch-$CH_2$-$\underline{CH_2}$-CH- |

| δ/ppm | | | | |
|---|---|---|---|---|
| : | 1,97 | (d) | 3H | Ch-$\underline{CH}_3$ J= 1,6 Hz |
| | 2,22 | (s) | 3H | -N-Ph-$\underline{CH}_3$(p) |
| | 2,51 | (mc) | 2H | Ch-$\underline{CH}_2$-$CH_2$- |
| | 3,42 | (mc) | 2H | Ch-$CH_2$-$CH_2$-$\underline{CH}$-$\underline{NH}$-Ph (ein Proton austauschbar) |
| | 6,49 | (mc) | 4H | Ch-$\underline{H}^{3/6}$ und -N-$\underline{Ph}$-$CH_3$(p) |
| | 6,95 | (dd) | 2H | -N-$\underline{Ph}$-$CH_3$(p) (Teil eines AA'BB'-Systems, J= 8,2 Hz) |

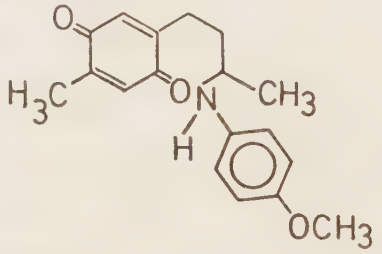
$^{13}$C-NMR-Spektrum ($CDCl_3$): (250 MHz)

| δ/ppm | | | |
|---|---|---|---|
| : | 15,49 | (q) | Ch-$\underline{C}H_3$ |
| | 20,40 | (q) | -N-Ph-$\underline{C}H_3$(p) |
| | 20,95 | (q) | $\underline{C}H_3$-CH- |
| | 26,11 | (t) | Ch-$CH_2$-$\underline{C}H_2$-CH- |
| | 35,45 | (t) | Ch-$\underline{C}H_2$-$CH_2$- |
| | 48,58 | (d) | Ch-$CH_2$-$CH_2$-$\underline{C}$H-N- |
| | 113,53 | (d) | -N-Ph-$\underline{C}^{2/6}$ |
| | 126,57 | (s) | -N-Ph-$\underline{C}^4$ |
| | 129,81 | (d) | -N-Ph-$\underline{C}^{3/5}$ |
| | 131,93 | (d) | Ch-$\underline{C}^6$ |
| | 133,54 | (d) | Ch-$\underline{C}^3$ |
| | 144,76 | (s) | -N-Ph-$\underline{C}^1$ |
| | 145,64 | (s) | Ch-$\underline{C}^5$ |
| | 149,31 | (s) | Ch-$\underline{C}^2$ |
| | 187,70 | (s) | Ch-$\underline{C}^4$ |
| | 187,94 | (s) | Ch-$\underline{C}^1$ |

UV-Spektrum ($CHCl_3$):

| | | |
|---|---|---|
| λ Max.$_1$: | 262 nm | lg ε = 4,40 |
| λ Max.$_2$: | 303 nm | lg ε = 3,85 |
| λ Max.$_3$: | 490 nm | lg ε = 2,75 |
| λ Max.$_4$: | 590 nm | lg ε = 2,30 |

2-[3-[N-(4-Methyloxyphenyl)]-3-methyl-aminopropyl]-5-methyl-1,4-benzochinon (132c)



Vorschrift: AAV 12

1,1 g (0,0038 mol) Hydrochinon 91c

1,1 g (0,0045 mol) $Ag_2O$

100 ml Ether/Aceton (1:1)

Ausbeute: 0,4 g = 35,6% d.Th., violettes luftempfindliches Pulver

Schmelzpunkt: 68-69°C

Elementaranalyse: $C_{18}H_{21}NO_3$ MG : 299,37

Ber.: C 72,24 H 7,02 N 4,68

Gef.: C 72,06 H 7,04 N 4,34

IR-Spektrum (KBr):

3400 m (N-H), 3020 w (C-H), 2980 m (C-H), 2960 m/sh (C-H), 2920 w (C-H), 2820 w (C-H), 1640 s/sh (C=O), 1610 m (C=C), 1510 m/sh (C=C), 1460 m, 1450 m/sh, 1380 w, 1350 w, 1320 w, 1310 w, 1300 w/sh, 1260 s, 1230 s, 1200 w, 1180 m, 1140 m, 1130 m, 1110 w, 1040 s, 1010 m, 950 w, 930 m, 810 s, 750 w.

Massenspektrum: (100°C, $10^{-6}$ Torr)

m/z (rel. Int.): 301(1,$M^+$+2), 299(6,$M^+$), 283(3), 268(5), 150(100), 123(9), 108(12), 91(6), 77(12), 65(4).

$^1$H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$): (80 MHz)

| δ/ppm | | | | |
|---|---|---|---|---|
| : | 1,18 | (d) | 3H | $\underline{CH_3}$-CH- J= 6,2 Hz |
| | 1,74 | (mc) | 2H | Ch-$CH_2$-$\underline{CH_2}$-$CH_2$- |

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| δ/ppm | : | 1,96 | (d) | 3H | Ch-$\underline{CH}_3$ J= 1,5 Hz |
| | | 2,52 | (mc) | 2H | Ch-$\underline{CH}_2$-$CH_2$- |
| | | 3,05 | (br) | 1H | -$\underline{NH}$- (austauschbar) |
| | | 3,40 | (mc) | 1H | Ch-$CH_2$-$CH_2$-$\underline{CH}$-N- |
| | | 3,73 | (s) | 3H | -N-Ph-O-$\underline{CH}_3$(p) |
| | | 6,70 | (mc) | 6H | Ch-$\underline{H}^{3/6}$ und |
| | | | | | -N-$\underline{Ph}$-$OCH_3$(p) (AA'BB'-Syst., |
| | | | | | J= 9,1 Hz) |

$^{13}$C-NMR-Spektrum ($CDCl_3$): (250 MHz)

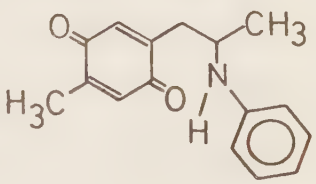
| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| δ/ppm | : | 15,35 | (q) | Ch-$\underline{C}H_3$ |
| | | 20,84 | (q) | $\underline{C}H_3$-CH- |
| | | 25,97 | (t) | Ch-$CH_2$-$\underline{C}H_2$-CH- |
| | | 35,10 | (t) | Ch-$\underline{C}H_2$-$CH_2$- |
| | | 49,16 | (d) | Ch-$CH_2$-$CH_2$-$\underline{C}H$-N- |
| | | 55,71 | (q) | -N-Ph-O-$\underline{C}H_3$(p) |
| | | 114,51 | (d) | -N-Ph-$\underline{C}^{2/6}$ |
| | | 114,63 | (d) | -N-Ph-$\underline{C}^{3/5}$ |
| | | 131,70 | (d) | Ch-$\underline{C}^6$ |
| | | 133,40 | (d) | Ch-$\underline{C}^3$ |
| | | 141,04 | (s) | -N-Ph-$\underline{C}^1$ |
| | | 145,50 | (s) | Ch-$\underline{C}^5$ |
| | | 149,20 | (s) | Ch-$\underline{C}^2$ |
| | | 151,99 | (s) | -N-Ph-$\underline{C}^4$ |
| | | 187,53 | (s) | Ch-$\underline{C}^4$ |
| | | 187,72 | (s) | Ch-$\underline{C}^1$ |

UV-Spektrum ($CHCl_3$):

| | | |
|---|---|---|
| λ Max.$_1$: 250 nm | | lg ε = 4,70 |
| λ Max.$_2$: 290 nm | | lg ε = 3,65 |
| λ Max.$_3$: 495 nm | | lg ε = 2,43 |

2-[2-(N-Phenyl)-2-methyl-aminoethyl]-5-methyl-1,4-benzochinon

( 134a )



Vorschrift: AAV 12

1,0 g (0,0039 mol) Hydrochinon 79a

1,0 g (0,0043 mol) $Ag_2O$

100 ml Aceton

Ausbeute: 0,5 g = 50,4% d.Th., hellrotes Pulver

Schmelzpunkt: 68-69°C

Elementaranalyse: $C_{16}H_{17}NO_2$ MG : 255,32

Ber.: C 75,29 H 6,67 N 5,49

Gef.: C 75,05 H 6,37 N 5,15

IR-Spektrum (KBr):

3400 m (N-H), 3040 w (C-H), 2980 w (C-H), 2960 w (C-H), 2920 w (C-H), 1650 vs/sh (C=O), 1600 s (C=C), 1510 s/sh (C=C), 1430 w, 1380 m, 1350 m, 1320 m, 1280 m, 1260 s, 1170 m, 1160 m, 1150 s, 1080 m, 1030 w, 1000 w, 990 m, 930 m, 880 w, 790 w, 750 m, 690 m.

Massenspektrum: (50°C, $10^{-6}$ Torr)

m/z (rel. Int.): 255(2,$M^+$), 237(2), 224(2), 120(100), 104(4), 93(3), 91(3), 77(15), 65(5).

$^1$H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$): (80 MHz)

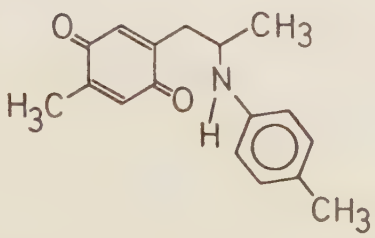
| δ/ppm | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 1,19 | (d) | 3H | $\underline{CH_3}$-CH- | J= 6,0 Hz |
| 2,01 | (d) | 3H | Ch-$\underline{CH_3}$ | J= 1,5 Hz |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| δ/ppm : | 2,45 | (ddd) 1H | Ch-CH(H)-CH- (AB-X-Syst., $J^1$=20,3 Hz, $J^2$=7,0 Hz, $J^3$=1,2 Hz) | |
| | 2,75 | (ddd) 1H | Ch-CH(H)-CH- (AB-X-Syst., $J^1$= 20,3 Hz, $J^2$=7,1 Hz, $J^3$=1,1 Hz) | |
| | 4,00 | (mc) 2H | Ch-$CH_2$-CH-NH- (1 Proton austauschbar) | |
| | 6,58 | (q) 1H | Ch-$H^6$ | J= 1,4 Hz |
| | 6,66 | (t) 1H | Ch-$H^3$ | J= 1,3 Hz |
| | 6,78 | (mc) 3H | -N-Ph | |
| | 7,16 | (mc) 2H | -N-Ph | |

UV-Spektrum ($CDCl_3$):

| | | |
|---|---|---|
| λ Max.$_1$ : | 265 nm | lg ε = 4,91 |
| λ Max.$_2$ : | 290 nm | lg ε = 3,70 |
| λ Max.$_3$ : | 455 nm | lg ε = 2,66 |

2-[2-[N-(4-Methylphenyl)]-2-methyl-aminoethyl]-5-methyl-1,4-benzochinon (134b)




Vorschrift: AAV 12

1,3 g (0,0048 mol) Hydrochinon 79b

1,2 g (0,0051 mol) $Ag_2O$

100 ml Aceton

Ausbeute: 0,5 g = 35,9% d.Th., violettes luftempfindliches Pulver

Schmelzpunkt: 68-69°C

Elementaranalyse: $C_{17}H_{19}NO_2$ MG : 269,35

Ber.: C 75,84 H 7,06 N 5,21

Gef.: C 75,65 H 7,16 N 5,07

IR-Spektrum (KBr):

3380 m (N-H), 3060 m (C-H), 3020 m (C-H), 2980 m (C-H), 2960 m (C-H), 2920 m/sh (C-H), 2860 m (C-H), 1640 vs/sh (C=O), 1610 s (C=C), 1570 w (C=C), 1510 s/sh (C=C), 1480 w, 1430 m, 1410 w, 1380 w, 1370 m, 1360 m, 1330 m, 1300 m, 1270 m, 1260 s/sh, 1150 s, 1080 w, 1010 m, 940 m, 820 m/sh, 700 w.

Massenspektrum: (70°C, $10^{-6}$ Torr)

m/z (rel. Int.): 271(1,$M^+$+2), 269(2,$M^+$), 251(2), 238(2), 134(100), 107(5), 91(11), 77(6), 65(6).

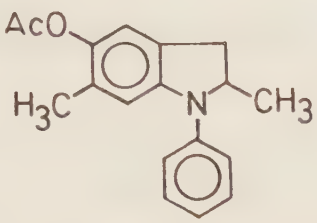
$^1$H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$): (80 MHz)

| δ/ppm | | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 1,27 | (d) | 3H | $\underline{CH_3}$-CH- J= 6,5 Hz |
| | 2,25 | (d) | 3H | Ch-$\underline{CH_3}$ J= 1,9 Hz |
| | 2,29 | (mc) | 2H | Ch-$\underline{CH_2}$-CH- |
| | 2,44 | (s) | 3H | -N-Ph-$\underline{CH_3}$ (p) |
| | 3,50 | (mc) | 2H | Ch-$CH_2$-$\underline{CH}$-$\underline{NH}$- (1 Proton austauschbar) |
| | 7,00 | (mc) | 6H | Ch-$\underline{H}^{3/6}$ und -N-$\underline{Ph}$-$CH_3$ (p) |

UV-Spektrum ($CHCl_3$):

| | | |
|---|---|---|
| $Max._1$: 260 nm | lg | = 4,47 |
| $Max._2$: 315 nm | lg | = 2,95 |
| $Max._3$: 440 nm | lg | = 2,04 |
| $Max._4$: 490 nm | lg | = 1,90 |

5-Acetyloxy-2,6-dimethyl-1-phenyl-indolin (136 )




Vorschrift:

0,3 g (0,002 mol) Chinon 134a werden mit 1,0 g Zink-Staub und 20 ml Acetanhydrid versetzt und bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Entfärbung der Lösung wird das Zink abfiltriert und überschüssiger Acetanhydrid bei Raumtemperatur im Vakuum abdestilliert. Das zurückbleibende Öl wird mit Petrolether 60/80 extrahiert. Beim Kühlen fällt ein weißes Pulver aus.

Ausbeute: 0,2 g = 35,7% d.Th.

Schmelzpunkt: 90-91°C

$C_{18}H_{19}NO_2$ MG : 281,36

IR-Spektrum (KRr):

3020 w (C-H), 2920 m/sh (C-H), 2840 m/sh (C-H), 1760 s/sh (C=O), 1600 s (C=C), 1500 s/sh (C=C), 1450 m/sh, 1370 m/sh, 1220 s/sh, 1160 s/sh, 1080 w, 1010 m, 960 w, 920 w, 860 w, 750 m/sh, 700 s.

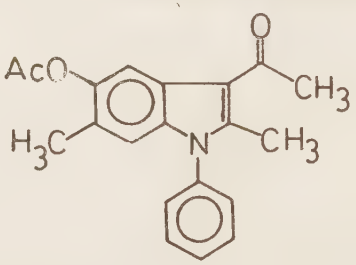
Massenspektrum: (180°C, $10^{-6}$ Torr)

m/z (rel. Int.): 281(2,$M^+$), 239(4), 238(4), 237(3), 224(13), 120(19), 91(5), 77(7), 65(3), 43(100).

$^1$H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$): (80 MHz)

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| δ/ppm : | 1,28 | (d) | 3H | $\underline{CH_3}$-CH- (J= 6,2 Hz) |
| | 2,21 | (s) | 3H | Ar-$\underline{CH_3}$ |
| | 2,28 | (s) | 3H | $\underline{CH_3}$-CO-O- |
| | 2,50 | (mc) | 2H | Ar-$\underline{CH_2}$-CH- |
| | 3,20 | (mc) | 1H | Ar-$CH_2$-$\underline{CH}$-N- |
| | 7,15 | (mc) | 7H | Aryl-$\underline{H}^{3/6}$ und -N-$\underline{Ph}$ |

3-Acetyl-5-acetyloxy-2,6-dimethyl-1-phenyl-indol ( 137 )




Vorschrift: Methode a):

0,5 g (0,0020 mol) 134a werden mit 1,0 g (0,015 mol) Zinkstaub und 30 ml Acetanhydrid versetzt. Das Gemisch wird eine Stunde bei Raumtemperatur und eine Stunde unter Rückfluß gerührt. Überschüssiger Acetanhydrid wird abdestilliert und das zurückbleibende Öl aus Petrolether 100/140 umkristallisiert.

Methode b):

0,2 g (0,0007 mol) Indol 141 werden mit 20 ml Acetanhydrid 2 Stunden unter Rückfluß gerührt. Überschüssiger Acetanhydrid wird im Hochvakuum ($10^{-3}$ Torr) bei Raumtemperatur abdestilliert und der Rückstand aus Isopropanol umkristallisiert. Beim Abkühlen fällt ein weißes Pulver aus.

Ausbeute: Methode a): 0,2 g = 31,2% d.Th., farblose Kristalle
Methode b): 0,1 g = 44,5% d.Th.

Schmelzpunkt: 154-155°C

Elementaranalyse: $C_{20}H_{19}NO_3$ MG : 321,38

| | | | |
|---|---|---|---|
| Ber.: | C 74,77 | H 5,92 | N 4,36 |
| Gef.: | C 75,06 | H 5,87 | N 4,08 |

IR-Spektrum (KBr):

3060 m (C-H), 2920 m (C-H), 1750 s/sh (C=O), 1640 vs/sh (C=O), 1610 m (C=C), 1510 s/sh (C=C), 1460 m/sh, 1430 m/sh, 1400 s/sh,

1370 s, 1350 s, 1340 w, 1280 w, 1230 vs/sh, 1190 s, 1180 s, 1170 s, 1120 s, 1080 m, 1050 w, 1020 m/sh, 970 w, 950 m, 930 m, 870 m, 850 w, 770 m, 720 m, 700 s, 680 w.

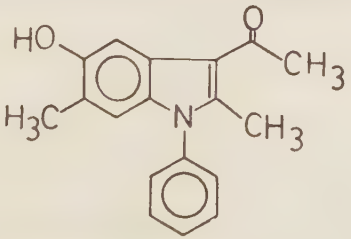
Massenspektrum: (120°C, $10^{-6}$ Torr)

m/z (rel. Int.): 321(15,$M^+$), 279(44), 264(83), 237(9), 221(13), 104(17), 91(9), 77(53), 65(10), 43(100).

$^1$H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$): (80 MHz)

| δ/ppm | | | | |
|---|---|---|---|---|
| : | 2,18 | (s) | 3H | $\underline{CH_3}$-CO-O- |
| | 2,36 | (s) | 3H | Ar-$\underline{CH_3}$ |
| | 2,54 | (s) | 3H | Ar-C=C-$\underline{CH_3}$ |
| | 2,66 | (s) | 3H | Ar-C(CO-$\underline{CH_3}$)=C- |
| | 6,81 | (s) | 1H | Aryl-$\underline{H}^4$ |
| | 7,28 | (mc) | 2H | Aryl-$\underline{H}^7$ und -N-Ph (1H) |
| | 7,65 | (mc) | 4H | -N-Ph (4H) |

3-Acetyl-5-hydroxy-2,6-dimethyl-1-phenyl-indol ( 141 )




Vorschrift:

Zu einer Suspension von 6,0 g (0,049 mol) 2-Methyl-1,4-benzochinon in 50 ml Aceton werden 6,0 g (0,034 mol) 139 portionsweise gegeben. Das Gemisch wird eine Stunde bei 100°C gerührt, abfiltriert und das Filtrat eingeengt. Das zurückbleibende Öl wird aus Ether umkristallisiert.

Ausbeute: 3,5 g = 36,9% d.Th. (bezogen auf eingesetztes 139)

Schmelzpunkt: 230-231°C

Elementaranalyse: $C_{18}H_{17}NO_2$ MG : 279,34

Ber.: C 77,40 H 6,14 N 5,01

Gef.: C 77,36 H 6,23 N 4,69

IR-Spektrum (KBr):

3600-2900 s/br (O-H,C-H), 1610 vs/sh (C=O,C=C), 1500 s (C=C), 1470 vs, 1400 vs/sh, 1350 m, 1320 m, 1280 m, 1250 m, 1220 m, 1190 s, 1170 s/sh, 1110 m, 1080 m, 1020 m, 990 m, 950 s, 930 w, 900 w, 880 m, 850 m, 820 m, 800 m, 770 s, 730 m, 700 s, 690 s, 640 m, 620 m.

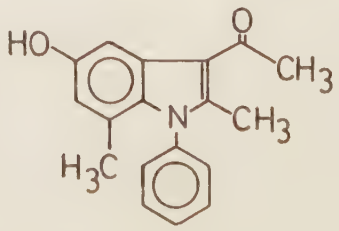
Massenspektrum: (180°C, $10^{-6}$ Torr)

m/z (rel. Int.): 279(43,$M^+$), 264(100), 93(3), 91(3), 77(12), 65(3).

$^1$H-NMR-Spektrum (Pyridin-$d_5$): (80 MHz)

| δ/ppm : | | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 2,53 | (s) | 6H | $\underline{CH_3}$-CO- und Ar-$\underline{CH_3}$ |
| | 2,62 | (s) | 3H | Ar-C=C-$\underline{CH_3}$ |
| | 7,03 | (s) | 1H | Aryl-$\underline{H}^4$ |
| | 7,25 | (mc) | 5H | -N-$\underline{Ph}$ |
| | 7,62 | (s) | 1H | Aryl-$\underline{H}^7$ |
| | 9,50 | (br) | 1H | -$\underline{OH}$ (austauschbar) |

3-Acetyl-5-hydroxy-2,7-dimethyl-1-phenyl-indol ( 143 )




Vorschrift:

Die Substanz entsteht als Nebenprodukt bei der Synthese von 141 .

Ausbeute: 0,3 g = 3,5% d.Th., weißes Pulver

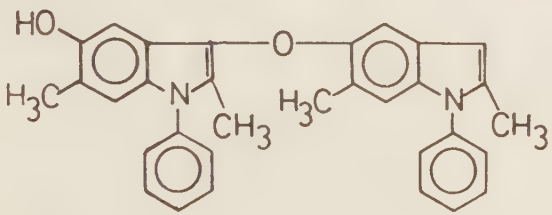
Schmelzpunkt: 265-266°C

Elementaranalyse, IR-Spektrum und Massenspektrum entsprechen denen des Indols 141

$^1$H-NMR-Spektrum (Pyridin-$d_5$): (80 MHz)

| δ/ppm | | | | |
|---|---|---|---|---|
| : | 1,82 | (s) | 3H | $CH_3$-CO- |
| | 2,40 | (s) | 3H | Ar-$CH_3$ |
| | 2,64 | (s) | 3H | Ar-CH=C-$CH_3$ |
| | 7,01 | (d) | 1H | Aryl-$H^4$ J= 2,1 Hz |
| | 7,33 | (mc) | 5H | -N-Ph |
| | 8,21 | (d) | 1H | Aryl-$H^6$ J= 2,2 Hz |
| | 10,00 | (br) | 1H | -OH (austauschbar) |

3-(2,6-Dimethyl-1-phenyl-5-indolyloxy)-5-hydroxy-2,6-dimethyl-1-phenyl-indol (144)




Vorschrift:

0,5 g (0,002 mol) 134a werden in 20 ml Eisessig gelöst und 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Überschüssiger Eisessig wird im Hochvakuum ($10^{-3}$ Torr) abdestilliert und das zurückbleibende Öl mit Petrolether 60/80 extrahiert. Beim Abkühlen fällt ein weißes Pulver aus.

Ausbeute: 0,25 g = 26,5% d.Th.

Schmelzpunkt: 182-184°C (Zers.)

Elementaranalyse: $C_{32}H_{28}N_2O_2$ MG : 472,59

Ber.: C 81,33 H 5,97 N 5,93

Gef.: C 81,07 H 5,83 N 6,13

IR-Spektrum KBr):

3600-3300 m/br (O-H), 3020 w/sh (C-H), 2920 m/sh (C-H), 2860 m (C-H), 1600 m (C=C), 1500 s (C=C), 1470 m, 1390 m, 1340 m, 1250 m/sh, 1210 m, 1180 m/sh, 1140 m, 1080 m, 1010 m, 860 m/sh, 780 w, 750 m/sh, 730 m, 700 m, 640 w, 630 w.

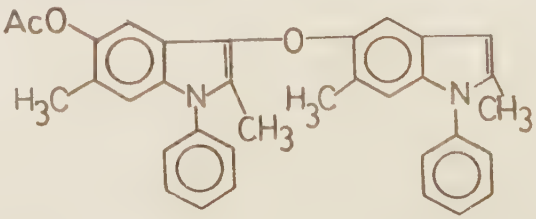
Massenspektrum: (180°C, $10^{-6}$ Torr)

m/z (rel. Int.): 472(100,$M^+$), 457(5), 442(5), 236(36), 221(53), 119(49), 91(19), 77(100), 65(8).

$^1$H-NMR-Spektrum ($DMF-d_7$): (80 MHz)

| δ/ppm | | | | |
|---|---|---|---|---|
| : | 2,15 | (s) | 3H | Ar-$CH_3$ |
| | 2,25 | (s) | 3H | Ar-$CH_3$ |
| | 2,26 | (s) | 3H | Ar-CH=C-$CH_3$ |
| | 2,33 | (s) | 3H | Ar-CH=C-$CH_3$ |
| | 5,96 | (s) | 1H | Ar-CH=C- |
| | 6,67 | (s) | 1H | Aryl-H$^{4'}$ |
| | 6,78 | (s) | 1H | Aryl-H$^{7}$ |
| | 6,90 | (s) | 1H | Aryl-H$^{7'}$ |
| | 7,30 | (mc) | 11H | -N-Ph (2x) und -OH (austauschbar) |

5-Acetyloxy 3-(2,6-dimethyl 1-phenyl-5-indolyloxy)-2,6-dimethyl-1-phenyl-indol (145)




Vorschrift: AAV 4

0,2 g (0,0004 mol) Indol 144

20 ml Acetanhydrid

Ausbeute: 0,1 g = 48,6% d.Th., weißes Pulver

Schmelzpunkt: 150-151°C

Elementaranalyse: $C_{34}H_{30}N_2O_3$ MG : 514,63

Ber.: C 79,40 H 5,88 N 5,45

Gef.: C 79,00 H 5,25 N 5,10 *)

IR-Spektrum (KBr):

3020 w (C-H), 2920 w (C-H), 2840 w (C-H), 1760 s (C=O), 1600 s (C=C), 1500 vs (C=C), 1470 s, 1430 m, 1390 m, 1340 w, 1260 m, 1220 m, 1180 s/sh, 1130 m, 1100 m, 1080 m, 1010 m, 910 w, 850 w, 810 m, 790 m, 770 w, 750 w, 730 w, 700 m, 640 w.

Massenspektrum: (180°C, $10^{-6}$ Torr)

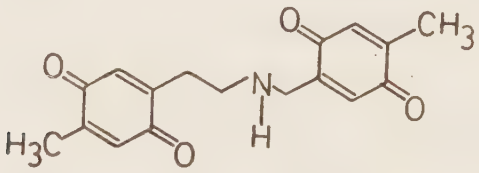
m/z (rel. Int.): 514(5,$M^+$), 472(100), 457(5), 442(5), 236(24), 221(36), 118(33), 91(10), 77(64), 65(5), 43(16).

$^1$H-NMR-Spektrum ($DMF-d_7$): (80 MHz)

| δ/ppm | | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 2,15 | (s) | 3H | $\underline{CH_3}$-CO- |
| | 2,24 | (s) | 3H | Ar-$\underline{CH_3}$ |
| | 2,26 | (s) | 3H | Ar-$\underline{CH_3}$ |
| | 2,32 | (s) | 3H | Ar-CH=C-$\underline{CH_3}$ |
| | 2,39 | (s) | 3H | Ar-CH=C-$\underline{CH_3}$ |
| | 5,97 | (s) | 1H | Ar-$\underline{CH}$=C- |
| | 6,78 | (s) | 2H | Aryl-$\underline{H}^{4/4'}$ |
| | 6,89 | (s) | 1H | Aryl-$\underline{H}^{7}$ |
| | 6,90 | (s) | 1H | Aryl-$\underline{H}^{7'}$ |
| | 7,59 | (mc) | 10H | -N-$\underline{Ph}$ (2x) |

*) Für eine genaue Elementaranalyse stand zuwenig Substanz zu Verfügung.

2-[2-[N-(3,6-Dioxo-4-methyl-1,4-cyclohexadienyl)-methyl]-aminoethyl]-5-methyl-1,4-benzochinon (150a)



Vorschrift: AAV 12

1,0 g (0,0033 mol) Hydrochinon 81a

2,0 g (0,0086 mol) $Ag_2O$

100 ml Aceton

Ausbeute: 0,3 g = 30,4% d.Th., violettes Pulver

Schmelzpunkt: 120-121°C (Zers.)

$C_{17}H_{17}NO_4$ MG : 299,33

IR-Spektrum (KBr):

2960 w (C-H), 2920 w (C-H), 1655 s/sh (C=O), 1610 m (C=C), 1510 m/sh (C=C), 1460 m, 1420 m/sh, 1380 m, 1300 m/sh, 1230 m, 1200 s/sh, 1040 w, 1010 m, 910 m, 880 m, 790 w, 760 w, 700 w.

Massenspektrum: (280°C, $10^{-6}$ Torr)

m/z (rel. Int.): 301(1,$M^+$+2), 299(1,$M^+$), 283(11), 264(5), 147(100), 146(57), 137(13), 128(29), 91(30), 77(5), 65(9).

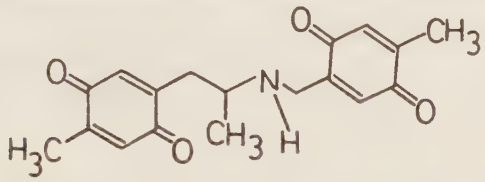
$^1$H-NMR-Spektrum ($DMF-d_7$): (80 MHz)

| δ/ppm | | | | |
|---|---|---|---|---|
| : | 2,22 | (s) | 3H | Ch-$\underline{CH}_3$ |
| | 2,26 | (s) | 3H | Ch-$\underline{CH}_3$ |
| | 2,30 | (mc) | 2H | Ch-$\underline{CH}_2$-$CH_2$-N- |
| | 3,00 | (mc) | 2H | Ch-$CH_2$-$\underline{CH}_2$-N- |
| | 3,85 | (mc) | 3H | Ch-$\underline{CH}_2$-$\underline{NH}$- (1H austauschbar) |
| | 7,00 | (mc) | 4H | Ch-$\underline{H}^{3/3'/6/6'}$ |

UV-Spektrum (DMF):

| | | | |
|---|---|---|---|
| Max.$_1$: 310 nm | lg | = | 3,76 |
| Max.$_2$: 350 nm | lg | = | 3,48 |
| Max.$_3$: 420 nm | lg | = | 3,01 |
| Max.$_4$: 500 nm | lg | = | 2,61 |

2-[2-[N-(3,6-Dioxo-4-methyl-1,4-cyclohexadienyl)-methyl]-2-methyl-aminoethyl]-5-methyl-1,4-benzochinon (150b)



Vorschrift: AAV 12

0,5 g (0,0016 mol) Hydrochinon 81b

1,0 g (0,0043 mol) $Ag_2O$

100 ml Aceton

Ausbeute: 0,2 g = 40,5% d.Th., rotes Pulver

Schmelzpunkt: 83-84°C (Zers.)

Elementaranalyse: $C_{18}H_{19}NO_4$ MG : 313,36

Ber.: C 68,22 H 5,73 N 4,68

Gef.: C 68,00 H 6,14 N 4,22

IR-Spektrum (KBr):

2980 w (C-H), 2920 m (C-H), 1655 s/sh (C=O), 1610 m/sh (C=C), 1570 m/sh (C=C), 1510 s/sh (C=C), 1430 m/sh, 1380 m, 1350 m, 1310 m, 1280 m, 1240 m, 1180 m/sh, 1080 w, 1000 w, 910 m, 780 m, 710 w.

Massenspektrum: 315(1,$M^+$+2), 313(1,$M^+$), 297(7), 281(1), 161(100), 160(62), 146(6), 91(5), 77(3), 65(3).

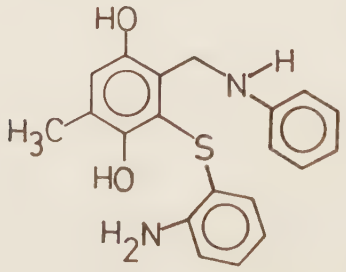
$^1$H-NMR-Spektrum (DMF-$d_7$): (80 MHz)

| δ/ppm | | | | |
|---|---|---|---|---|
| : | 1,17 | (d) | 3H | $\underline{CH_3}$-CH- J= 6,2 Hz |
| | 2,06 | (s) | 3H | Ch-$\underline{CH_3}$ |
| | 2,22 | (s) | 3H | Ch-$\underline{CH_3}$ |
| | 2,58 | (mc) | 2H | Ch-$\underline{CH_2}$-CH-N- |
| | 3,70 | (mc) | 4H | Ch-$CH_2$-$\underline{CH}$-N- und Ar-$\underline{CH_2}$-$\underline{NH}$- |
| | 6,65 | (mc) | 4H | Ch-$\underline{H}^{3/3'/6/6'}$ |

UV-Spektrum (DMF):

| | | |
|---|---|---|
| Max.$_1$: | 300 nm | lg ε = 3,78 |
| Max.$_2$: | 320 nm | lg ε = 3,61 |
| Max.$_3$: | 358 nm | lg ε = 3,60 |
| Max.$_4$: | 490 nm | lg ε = 2,33 |

N-Phenyl-[6-(2-aminophenylthio)-(2,5-dihydroxy-4-methyl-phenyl)-methyl]-methylamin (159 )




Vorschrift: siehe 160

0,5 g (0,0022 mol) Chinon 130a

0,3 g (0,0024 mol) 2-Aminothiophenol

50 ml Aceton

Ausbeute: 0,30 g = 38,7% d.Th., weißes,luftempfindliches Pulver

Schmelzpunkt: 134-135°C

$C_{20}H_{20}N_2O_2S$ MG : 352,46

IR-Spektrum (KBr):

3420 m (O-H), 3340 m (O-H), 3260 s (N-H), 3040 m (C-H), 2920 m/sh (C-H), 2860 m (C-H), 1610 s (C=C), 1500 s (C=C), 1480 s, 1450 s, 1440 m, 1410 s, 1370 s, 1340 m, 1310 m/sh, 1250 m/sh, 1170 s/sh, 1100 w, 1080 m, 1030 m, 1000 w/sh, 940 w, 890 m, 880 m, 850 m, 760 s/sh, 730 m, 700 s.

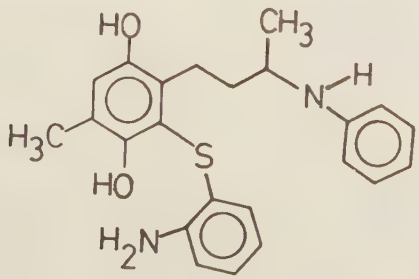
Massenspektrum: (130°C, $10^{-6}$ Torr)

m/z (rel. Int.): 352(1,$M^+$), 334(1), 259(10), 258(12), 242(4), 226(15), 196(9), 137(22), 136(27), 125(16), 124(19), 93(100), 91(4), 79(15), 77(30), 65(24).

$^1$H-NMR-Spektrum (DMSO-$d_6$): (80 MHz)

| δ/ppm | | | | |
|---|---|---|---|---|
| : | 2,08 | (s) | 3H | Ar-$\underline{CH}_3$ |
| | 4,52 | (s) | 2H | Ar-$\underline{CH}_2$-N- |
| | 5,40 | (br) | 3H | -S-Ph-$\underline{NH}_2$(o) und -$\underline{NH}$-Ph (austauschbar) |
| | 7,00 | (mc) | 11H | Aryl-$\underline{H}^{3/6}$, -N-$\underline{Ph}$, -S-$\underline{Ph}$-$NH_2$(o) |
| | 8,50 | (br) | 1H | -$\underline{OH}$ (1x) (austauschbar) |
| | 9,50 | (br) | 1H | -$\underline{OH}$ (1x) (austauschbar) |

N-Phenyl-3-[2,5-dihydroxy-4-methyl-6-(2-aminophenylthio)-phenyl]-1-methyl-propylamin ( 160 )



Vorschrift:

0,50 g (0,0019 mol) Chinon 132a werden in 50 ml Aceton gelöst und mit 0,3 g (0,0024 mol) 2-Aminothiophenol versetzt. Das Gemisch wird 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, wobei es sich entfärbt. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und der Rückstand mit Petrolether 60/80 extrahiert. Beim Abkühlen fällt ein weißes, luftempfindliches Pulver aus.

Ausbeute: 0,35 g = 46,7% d.Th.

Schmelzpunkt: 52-53°C

Elementaranalyse: $C_{23}H_{26}N_2O_2S$ MG : 394,53

Ber.: C 70,02 H 6,64 N 7,10

Gef.: C 70,27 H 7,02 N 6,75

IR-Spektrum (KBr):

3600-3100 s/br (O-H,N-H), 3040 m (C-H), 2960 m (C-H), 2920 m (C-H), 1600 s/sh (C=C), 1500 s/sh (C=C), 1470s, 1450 m, 1410 m, 1370 m, 1320 m/sh, 1250 m/sh, 1190 s/sh, 1170 m/sh, 1100 w/sh, 1080 w, 1040 m, 1010 m, 970 w, 870 m/sh, 750 s, 690 m.

Massenspektrum: (130°C, $10^{-6}$ Torr)

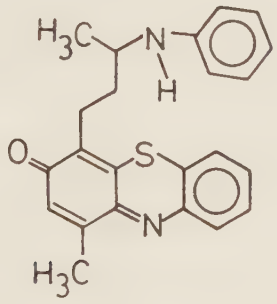
m/z (rel. Int.): 394(1,$M^+$), 376(3), 271(3), 120(100), 93(24); 91(11), 77(15), 65(7).

$^1$H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$): (80 MHz)

| δ/ppm | | | |
|---|---|---|---|
| 0,94;1,07; 1,19 | (je d) | 3H | $\underline{CH_3}$-CH- (3 Rotamere, Verh.: 4:2:1, J= 6,1 Hz) |
| 1,42 | (mc) | 2H | Ar-$CH_2$-$\underline{CH_2}$-CH- |
| 2,16;2,23;2,29 | (je s) | 3H | Ar-$\underline{CH_3}$(3 Rotamere Verh.: 2:4:1) |
| 2,98 | (mc) | 3H | Ar-$\underline{CH_2}$-$CH_2$-$\underline{CH}$-N- |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| δ/ppm | : 4,50 | (br) | 5H | -NH-Ph, -OH(2x), Ar-S-Ph-$NH_2$(o) (austauschbar) |
| | 6,49 | (s) | 1H | Aryl-H[6] |
| | 6,74 | (mc) | 5H | -N-Ph |
| | 7,25 | (mc) | 4H | Ar-S-Ph-$NH_2$ (o) |

1-Methyl-4-[3-(N-phenyl)-3-methyl-aminopropyl]-3H-phenothiazon-(3) ( 163 )



Vorschrift: AAV 12

0,2 g (0,0005 mol) Hydrochinon 160

0,15 g (0,0005 mol) $Ag_2O$

30 ml Aceton

Ausbeute: 0,15 g = 80,2% d.Th., tiefrotes Pulver

Schmelzpunkt: 145-146°C

Elementaranalyse: $C_{23}H_{22}N_2OS$ MG : 374,51

Ber.: C 73,76 H 5,92 N 7,25

Gef.: C 73,87 H 5,94 N 7,10

IR-Spektrum (KBr):

3480 m (N-H), 3040 w (C-H), 2960 m (C-H), 2920 m (C-H), 2860 m (C-H), 1630 s (C=O), 1600 vs/sh (C=C), 1570 s (C=C), 1530 s (C=C), 1480 s, 1450 s, 1400 m, 1380 m, 1370 m, 1320 m, 1260 m, 1220 m, 1170 m, 1150 m, 1130 w, 1080 w, 1030 w, 950 w,

890 m, 860 m, 770 m/sh, 750 s, 720 m, 700 m.

Massenspektrum: ($180^{o}C$, $10^{-6}$ Torr)

m/z (rel. Int.): 374(4,$M^{+}$), 358(1), 241(22), 213(8), 146(9), 134(51), 120(100), 93(6), 91(6), 77(37), 65(17).

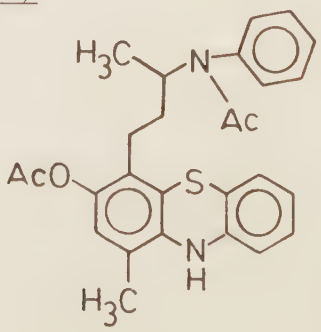
$^{1}$H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$): (80 MHz)

| δ/ppm : | | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 1,25 | (d) | 3H | $\underline{CH_3}$-CH- J= 6,2 Hz |
| | 1,72 | (mc) | 2H | Ch-$CH_2$-$\underline{CH_2}$-CH- |
| | 2,45 | (d) | 3H | Ch-$\underline{CH_3}$ J= 1,2 Hz |
| | 2,68 | (mc) | 2H | Ch-$\underline{CH_2}$-$CH_2$- |
| | 3,60 | (mc) | 2H | Ch-$CH_2$-$CH_2$-$\underline{CH}$-$\underline{NH}$- (1H aust.b.) |
| | 6,66 | (mc) | 4H | Aryl-$\underline{H}$ |
| | 7,38 | (mc) | 5H | Aryl-$\underline{H}$ |
| | 7,86 | (mc) | 1H | Aryl-$\underline{H}$ |

UV-Spektrum ($CHCl_3$):

| | | |
|---|---|---|
| λ Max.$_1$: | 240 nm | lg ε = 5,53 |
| λ Max.$_2$: | 275 nm | lg ε = 5,40 |
| λ Max.$_3$: | 285 nm | lg ε = 5,38 |
| λ Max.$_4$: | 360 nm | lg ε = 5,12 |
| λ Max $_5$: | 507 nm | lg ε = 4,89 |

3-Acetyloxy-1-methyl-4-[3-(N-phenyl)-3-methyl-aminopropyl]-phenothiazin ( 166 )



Vorschrift:

0,1 g (0,0003 mol) Phenothiazon-(3) 163 werden mit 0,5 g Zink und 20 ml Acetanhydrid bei Raumtemperatur eine Stunde gerührt. Nachdem sich die Lösung entfärbt hat, wird das Zink abgefrittet und das Filtrat im Hochvakuum bei Raumtemperatur eingeengt. Das zurückbleibende Öl wird mit Petrolether 140 extrahiert. Beim Abkühlen fällt ein weißes Pulver aus.

Ausbeute: 0,05 g = 41,7% d.Th.

Schmelzpunkt: 65-66°C

$C_{27}H_{28}N_2O_3S$ MG : 460,58

IR-Spektrum (KBr):

3400 m (N-H), 2980 w (C-H), 2920 w (C-H), 2880 w (C-H), 1750 s/sh (C=O), 1640 s/sh (C=O), 1600 s/sh (C=C), 1500 m (C=C), 1470 s/sh, 1400 s, 1380 s, 1320 m, 1220 s/sh, 1190 s, 1130 w, 1080 m, 1040 m, 1020 m, 970 w, 910 w, 870 w, 750 m, 700 m.

Massenspektrum: (170°C, $10^{-6}$ Torr)

m/z (rel. Int.): 460(4,$M^+$), 418(6), 376(1), 358(2), 283(17), 241(11), 120(81), 93(8), 77(13), 65(3), 43(100).

$^1$H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$): (80 MHz)

| δ/ppm : | | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 1,11 | (d) | 3H | $\underline{CH_3}$-CH- J= 6,9 Hz |
| | 1,60 | (mc) | 3H | $\underline{CH_3}$-CO-N- (Rotamere) |
| | 2,12 | (mc) | 2H | Ar-$CH_2$-$\underline{CH_2}$-CH-N- |
| | 2,18 | (s) | 3H | Ar-$\underline{CH_3}$ |
| | 2,29 | (s) | 3H | $\underline{CH_3}$-CO-O- |
| | 2,63 | (mc) | 2H | Ar-$\underline{CH_2}$-$CH_2$-CH-N- |
| | 5,00 | (mc) | 1H | Ar-$CH_2$-$CH_2$-$\underline{CH}$-N-Ac |
| | 5,79 | (s) | 1H | Aryl-$\underline{H}^2$ |
| | 6,95 | (mc) | 9H | -N-$\underline{Ph}$ (5H) und Phenotiazon-$\underline{H}$ (4H) |

## 3. Literaturverzeichnis


1) A. Saner, H. Thoenen, Molecular Pharmacology 7, 147-154 (1970)
2) P. Jacob,III, T. Cline, N. Castagnoli jr. J. Med. Chem. 22, 662-671 (1979)
3) P.A. Wehrli, f. Pigott, U. Fischer, A.Kaiser, Helv. Chim. Acta 55, 3057-3061 (1972)
4) J.S. Zweig, N. Castagnoli jr., J. Med. Chem. 17, 747-749 (1974)
5) A.C. Cheng, N. Castagnoli jr., J. Med. Chem. 27, 513-520 (1984)
6) J. Weinkam, N. Castagnoli jr., Analytical Chem. 48, 203-209 (1976)
7) R.T. Borchardt, P. Bhatia, J. Med. Chem. 25, 263-271 (1982)
8) T.E.Young, W.T. Beidler, J. Org. Chem. 49, 4833-4838 (1984)
9) C.R. Fernando, I.C. Calder, K.N. Ham, J. Med. Chem. 23, 1153-1158 (1980)
10) B. Hoppe, J.Martens, Chemie i.u. Zeit 17, 41-53 (1983)
11) D.C. Dahlin, S.D. Nelson, J. Med. Chem. 25, 885-886 (1982)
12) S.D. Nelson, J. Med. Chem. 25, 753-765 (1982)
13) H. Auterhoff, W. Wessinger, Arch. Pharm. 312, 794-796 (1979)
14) D.G. Musson, D. Karashima, A. Cheng, N. Castagnoli jr., J. Med. Chem. 23, 1318-1323 (1980)
15) G.A. Swan, J. Chem. Soc.Perkin I,1976, 339-341
16) A.C. Cheng, A.T. Shulgin, N. Castagnoli jr., J. Org. Chem. 47, 5258-5262 (1982)
17) T.E. Young, B.W. Babbitt, J. Org. Chem. 45, 2899-2902 (1980)
18) T.E. Young, B.W. Babbitt, J. Org. Chem. 48, 562-566 (1983)
19) E. Buddecke, Grundriss der Biochemie, de Gruyter-Verlag, 5. Aufl. (1977)
20) J.H. Day, A. Joachim, J. Org. Chem. 30, 4107-4111 (1965)
21) J. Harley-Mason, J. Chem. Soc. 1950, 1276-1282
22) J. Bernadou, G. u. B. Meunier, C. Paoletti, J. Med. Chem. 26, 574-579 (1983)
23) J. Bernadou, G. u. B. Meunier, C. Paoletti, Tetrahedron Lett. 24, 365-368 (1983)
24) C. Potier et al., Tetrahedron Lett. 25, 2351-2354 (1984)
25) W.S. Powell, R.A. Heacock, J. Chem. Soc. Perk. I, 1973, 509-515
26) W.S. Powell, R.A. Heacock, Can. J. Chem. 47, 467-476 (1969)
27) Y.O. Liang, D.M. Plotsky, R.N.Adams, J. Med. Chem. 20, 581-583 (1977)
28) H.J. Teuber, O. Glousauer, Chem. Ber. 98, 2939-2953 (1965)
29) Y. Ueno, Pharmazie 39, 355-356 (1984)
30) R.L. Mital, C.L. Gupta, V. Taneja, Ind. J. Chem. B, 24, 551-552 (1985)

31) M. Terdic, Liebigs Ann. Chem. 746, 200-206 (1971)
32) U. Kuckländer, E.J. Edoho, Arch. Pharm. 313, 582-587 (1980)
33) U. Kuckländer, E.J. Edoho, Arch. Pharm. 313, 679-683 (1980)
34) T. Harayama et al., Chem. Pharm. Bull. 21, 25-33 (1973)
35) U. Kuckländer, U. Henze, Arch. Pharm. 317, 394-403 (1984)
36) P. Mamalis, J. Green, S. Marcinkiewicz, D.C. Hale, J. Chem. Soc. 1959, 3350-3357
37) R.T. Standrige, H.G. Howell, J.A. Gylys, R.A. Partyka, A.T. Shulgin, J. Med. Chem. 19, 1400-1404 (1976)
38) G. Malesani, G. Ferlin, S. Masiero, J. Heterocycl. Chem. 19, 633-637 (1982)
39) G.A. Bhat, D.E. Dickson, Monatsh. f. Chemie 115, 113-116 (1984)
40) O. Neunhoeffer, Analytische Trennmethoden und Identifizierung organischer Substanzen, S. 81-83 (1960), Verlag de Gruyter
41) T. Sargent III, A.T.Shulgin, L.A. Matthis, J. Med. Chem. 27, 1071-1077, (1984)
42) H. Metzger, Houben-Weyl, Bd. X4, 269-275 (1975)
43) H.B. Haas, A.G. Susie, R.L. Heider, J. Org. Chem. 15, 9-14 (1950)
44) S.N. Quessy, L.R. Williams, Austr. J. Chem. 32, 1317-1324 (1979)
45) Organikum, 15. Auflage, DVW-Verlag, Berlin 1976
46) N. Castagnoli jr. et al., J. Med. Chem. 17, 877-882 (1974)
47) B. Renger, Arch. Pharm. 316, 812-814 (1983)
48) B. Renger, A. Diery, Liebigs Ann. Chem. 1980, 1239-1251
49) B. Renger, Arch. Pharm. 316, 193-201 (1983)
50) F. Troxler, Helv. Chim. Acta 51, 1214-1224 (1968)
51) H.R. Snyder, L. Katz, J. Am. Chem. Soc. 69, 3140-3142 (1947)
52) F. Troxler, F. Seemann, G. Borgmann, Helv. Chim. Acta 51, 1203-1213 (1968)
53) J.Harley-Mason, J.D. Bu'Lock, J. Chem. Soc. 1951, 2248-2252
54) V.S. Martinov, A.N. Makarova, A.Y. Berlin, Zh. Obshch. Khim. 37, 70-76 (1967), Engl.: J. Gen Chem. USSR, 37, 62-66 (1967)
55) P. Jacob III, P.S. Callery, A.T. Shulgin, N. Castgnoli jr., J. Org. Chem. 41, 3627-3629 (1976)
56) A. Ledwith, R. Carruthers, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1967, 1206-1207
57) C.K. Prout, E.E. Castellano, J. Chem. Soc. A, 1970, 2775-2778
58) H.J. Kallmayer, A. Hund, Sci. Pharm. 47, 240-242 (1979)
59) H.J. Kallmayer, Arch. Pharm. 312, 230-239 (1979)
60) Y.A. Gailite, Y.Y. Dregeris, Y.A. Freimanis, A.Y. Malmanis, Zh. Org. Khim. 15, 2391-1396 (1979)

61) Y.A. Dregeris, I. Liepina, Y. Freimanis, C.A. 88, 6593 i (1978)
62) Y.A. Dregeris, Y. Freimanis, Zh. Org. Khim. 13, 116-119 (1977)
63) Y.A. Dregeris, Y. Freimanis, E. Liepins, Zh. Obshch. Khim. 1977, 2117
64) Y.A. Dregeris et al., C.A. 88, 6592 h (1978)
65) H.A. Staab, C.P. Herz, Angew. Chem. 89, 406-407 (1977)
66) H.A. Staab, W. Rebafka, Angew. Chem. 86, 234-236 (1974)
67) H. Schubert et al., J. Prakt. Chem. 318, 635-642 (1976)
68) H. Schubert, H. Heberer, B. Lukowczik, J. Prakt. Chem. 319, 745-754 (1977)
69) H. Schubert, H. Heberer, B. Lukowczik, J. Prakt. Chem. 319, 1015-1020 (1977)
70) A.C. Weedon, R. Bolton, J.A. Schmidt, J. Am. Chem. Soc. 107, 6112-6114 (1985)
71) A.C. Weedon, R. Bolton, J.A. Schmidt, J.H. Wilford, J. Phys. Chem 89, 5395-5398 (1985)
72) B.C. Cossar, D.D. Reynolds, U.S. Pat. 3.671.259 (1972)
73) B.C. Cossar, D.D. Reynolds, J. Heterocycl. Chem. 8, 611-615 (1971)
74) H.A. Staab, C.P. Herz, Angew. Chem. 89, 407-408 (1977)
75) H.A. Staab, L. Schanne, C. Krieger, Chem. Ber. 118, 1204-1229 (1985)
76) H.A. Staab, W. Reibel, C. Krieger, Chem. Ber. 118, 1230-1253 (1985)
77) H.A. Staab, H. Vogler, L. Schanne, Chem. Ber. 118, 1254-1260 (1985)
78) P. Hanson, R.O.C. Norman, J. Chem. Soc. Perk. II, 1973, 264-271
79) I. Oprean, W. Schäfer, Ann. Chem. 765, 1-7 (1972)

## Lebenslauf

| | |
|---|---|
| Geburtsdatum: | 6. Januar 1957 |
| Geburtsort: | Bochum |
| Eltern: | Winfried Bastian<br>Ruth Bastian, geb. Jegodka |
| Familienstand: | Verheiratet seit dem 13.3.85 mit<br>Christiane Bastian, geb. Kretzmer |
| Schulbildung: | April 1963 Einschulung in die Volksschule;<br>Dezember 1966 Wechsel zum Staatl. Gymnasium am Ostring in Bochum |
| Reifeprüfung: | 19. Juni 1975 |
| Studium: | Chemiestudium, Ruhr-Universität Bochum<br>WS 1975/76 - SS 1982 |
| Vordiplom: | 8. Oktober 1979 |
| Hauptdiplom: | 5. Juli 1982 |
| Diplomarbeit: | Juli 1981 - Juli 1982 |
| Promotion: | Beginn der vorliegenden Arbeit am 1.10.82 |
| Assistententätigkeit: | seit dem 1.10.82 wiss. Angestellter am Institut für Pharmazeutische Chemie der Universität Düsseldorf |